



ホルムアルデヒド鞣し革の安定性に関する研究

中川, 成男

西川, 勲

(Citation)

神戸大学農学部研究報告, 18(1):143-150

(Issue Date)

1988-01

(Resource Type)

departmental bulletin paper

(Version)

Version of Record

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.24546/00200499>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/00200499>



ホルムアルデヒド鞣し革の安定性に関する研究

中 川 成 男* ・ 西 川 勲*

(昭和62年8月10日受理)

STUDIES ON THE STABILITY OF FORMALDEHYDE TANNED LEATHER

Shigeo NAKAGAWA and Isao NISHIKAWA

Abstract

The stability of formaldehyde (FA) tanned leather was investigated under various conditions (time, temperature and pH), and the points of decreasing of shrinkage temperature (T_s) and of the ratio of extracted FA were discussed.

In the water extraction for 1 hour-16 hours at 50°C, the ratio of extracted FA increased rapidly until four hours, but after that FA extraction did not increase so rapidly.

The relation between the temperature and the ratio of extracted FA is shown in the shape of S curve. This means that the ratio of extracted FA increased rapidly at 40°C-70°C. The decrease of T_s can be seen above 60°C.

The ratio of extracted FA tends to increase as pH decreases below pH 6.

When two-hour water extraction of FA tanned leather was performed fifteen times at 50°C, 57-80% of FA content was extracted and T_s decreased at 9°-10°C. It was found that this method of tanning leather causes instability for water.

緒 言

ホルムアルデヒド (以下FAと略記) で鞣した革は、白色、柔軟で伸びが良いなど多くの長所がある。特にこの革色が白色となることが大きな特長で、現在、鞣し革の主流をなすクロム鞣し革が青色であるのに対し、FA鞣し革は白革の製造に適している。しかしこの鞣し革は、短所として耐洗たく性や耐汗性など水に対する耐性に乏しく、鞣しが不安定であることが指摘されている。その原因としては、鞣しによりコラーゲン繊維に定着していたFAが、水浸漬により溶出するためと考えられている。これまで、この鞣し革についての条件や機構についての報告^{5, 10)}や総説^{3, 6)}はあるが、安定性に関する研究^{1, 8)}は少ない。

本研究では、FA含有量の異なる鞣し革を調製し、水浸漬処理時における、時間、温度、pH、各種酸、アルカリ剤などの条件が革の安定性にいかなる影響を及ぼすかを、FA溶出率と液中熱収縮温度 (以下 T_s と略記) を指標として検討した。

実験材料及び方法

1. 試料の調製

1) 供試皮: 脱毛石灰漬けを行った成牛皮のバット部を三層に分割し、中間層を用いた。この石灰皮を常法により脱灰、酵解し、浸酸は皮の重量を100とし、これに対し水80%, 食塩10%と硫酸1%で行い、皮のpHを4に調節した。

2) FA鞣し革の調製: 皮に対し水100%と食塩2%の液中に1)の浸酸皮を入れ、5分間ドラム中に置いて回転し、FA (特級, 40%) を3種の所定量 (1.0

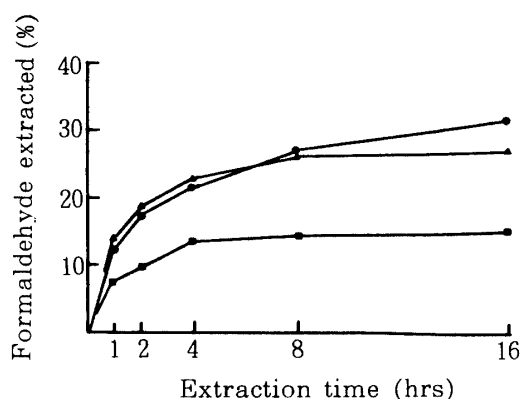
*畜産製造学研究室

%, 2.5%または5.0%)に従って, それぞれ3回に分けながら30分の間隔で加えた。1時間ドラムを回転した後, 炭酸ナトリウムで鞣し液のpHを7.5に調節し, さらに7時間ドラムを回転した。翌日再び8時間回転後, 液中より革をとり出し, ポリエチレンのシートで包み3日間熟成し, 十分に水洗して, アセトンで脱水し乾燥革とした。

3) 試験用試料の調製: FA溶出試験用試料は, FA鞣し乾燥革にドライアイスを加え, ウイレーミルで粉碎し皮粉とした。Ts測定用試料は, FA鞣し乾燥革を厚さ0.2mm, 5×50mmの短冊形の断片として供試した。なお試料はFA鞣し時のFA添加量に従い, FA1.0%区, FA2.5%区及びFA5.0%区とした。

2. FAの定量とTsの測定方法

鞣し皮粉中のFAはHIGHBERGERとRETZSCH⁴⁾の方法により, 鞣し皮粉から溶出したFAはアセチルアセトンによる比色法⁷⁾で定量した。TsはJIS-K 6550-1976に準じて測定した。



● FA 5.0% ▲ FA 2.5% ■ FA 1.0%

Fig. 1. Effect of time on the extracted Formaldehyde quantity

Table 1 Effect of time on the Ts decrease (°C)

Sample	Time (hr)				
Added FA	1	2	4	8	16
5.0%	0	0	0	0	4.0
2.5%	0	0	0	0	4.0
1.0%	1.5	2.0	2.2	3.5	3.2

実験結果および考察

1) FA溶出およびTsに及ぼす抽出時間の影響

FA溶出試験用試料1gを精秤し, 100ml容のフラスコにとり, 水25mlを加えて密栓し, 50℃の水浴中で1, 2, 4, 8又は16時間各々振とう後, 冷却し, 沝紙(東洋, No. 101)にて沝過し, 水洗して定容とした。この沝液中のFAを定量し, FA溶出率(全FA量に対する溶出したFAの%)を求め, Fig. 1に示した。

FAの溶出は, 水漬2~4時間までは急増したが, その後はほぼ一定となった。長南ら²⁾も同様の結果を報告している。16時間後における溶出率はFA2.5%区と5.0%区において30%前後, FA1.0%区では約15%であり前二者より低値を示した。

次に, Ts測定用試料1gをとり, 上記FA溶出試験用試料と同一条件で処理し, その前後のTs値より低下したTsを求めた結果をTable 1に示した。

Ts低下はFA2.5%区と5.0%区においては, 8時間までは認められず, 16時間処理後に4℃低下した。FA1.0%区では1時間の処理からTsの低下が認められ, 以後, 時間とともに低下した。

FA溶出率とTsの低下との関連をみると, FA2.5%区と5.0%区ではFA溶出率が高いにもかかわらず, 8時間処理まではTsの変化を伴わず, FA溶出率の低い1.0%区においてTsの変化を認めた。この原因についてはFA2.5%区と5.0%区においてはコラーゲン繊維と全く結合していないか, もしくは結合力の弱いFAが溶出し, 一方, FA添加量の低い1.0%区の鞣しにおいてはTsに影響のあるコラーゲン繊維に比較的強く結合したFAが溶出することにより, Ts値の若干の低下を伴ったものと推察した。

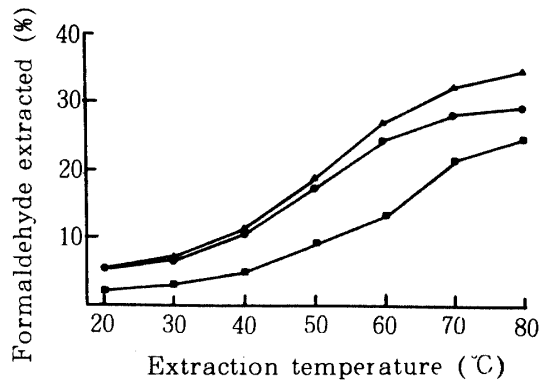
2) FA溶出およびTsに及ぼす抽出温度の影響

FA溶出試験用試料1gを精秤し, 100ml容のフラスコにとり, 水25mlを加えて密栓し, 20, 30, 40, 50, 60, 70および80℃の水浴中で各々2時間振とう後, 以下1)と同様にしてFA溶出率を求めた(Fig. 2)。

FA溶出率はFig. 2に示すように温度上昇に伴い, FA各添加量とも増加した。長南ら²⁾の報告では40~100℃の間では直線的に増加したと述べているが, 本実験ではFig. 2より明らかなようにS字形を示した。

次に, Ts測定用試料1gをとり, 同条件で温度処理を行った後, Ts低下値を求めTable 2に示した。

FA2.5%区と5.0%区の試料は50℃以下では低下しないが, 60℃では僅かに低下し, 70℃では低下は明らか



● FA 5.0% ▲ FA 2.5% ■ FA 1.0%

Fig. 2. Effect of temperature on the extracted Formaldehyde quantity

Table 2 Effect of temperature on the Ts decrease (°C)

Sample	Temperature (°C)						
Added FA	20	30	40	50	60	70	80
5.0%	0	0	0	0	1.5	2.5	shrink
2.5%	0	0	0	0	2.0	2.7	shrink
1.0%	0	1.0	1.5	2.0	2.7	4.5	shrink

であった。一方、FA1.0%区では、30°C以上の温度上昇に伴い、徐々に低下は増大した。80°Cの熱水処理はすべての試料が収縮し、Tsの測定は不能で、この温度はFA鞣し革の特性値以上であった。

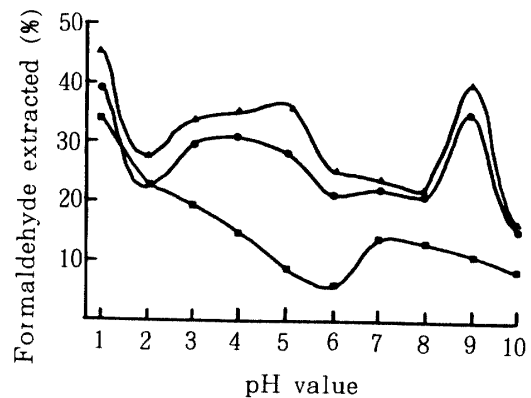
3) FA溶出およびTsに及ぼす抽出液pHの影響

FA溶出試験用試料（またはTs測定用試料）1gを

精秤し、100ml容フラスコにとり、CLARK-LUBS⁹⁾の緩衝液25mlにてpH 1～10の各pHを調整、密栓し、50°Cの水溶液中で2時間振とうし、1)と同様にしてFA溶出率をFig. 3に、Ts低下値をTable 3に示した。

Fig. 3より明らかなように、pHによって溶出率は変化し、近接pHにおいてもその値の異動は大きかった。この変化が大きかった理由として、pH調整に用いた緩衝液中の化合物が調整pHによって一定ではなかったためではないかと考えられる。FA2.5%区と5.0%区では同様のパターンを呈し、FA1.0%区とは異なっていた。FA1.0%区ではpH低下とともに溶出率は増加の傾向があり、FA2.5%区と5.0%区では一定の傾向を示さなかった。この理由については前述の抽出時間および温度の影響におけると同様、FAとコラーゲンの結合の強弱が関係しているのではないかと推察される。

次にTsは、FA1.0%区においてはpH 6～10までは



● FA 5.0% ▲ FA 2.5% ■ FA 1.0%

Fig. 3. Effect of pH value on the extracted Formaldehyde quantity

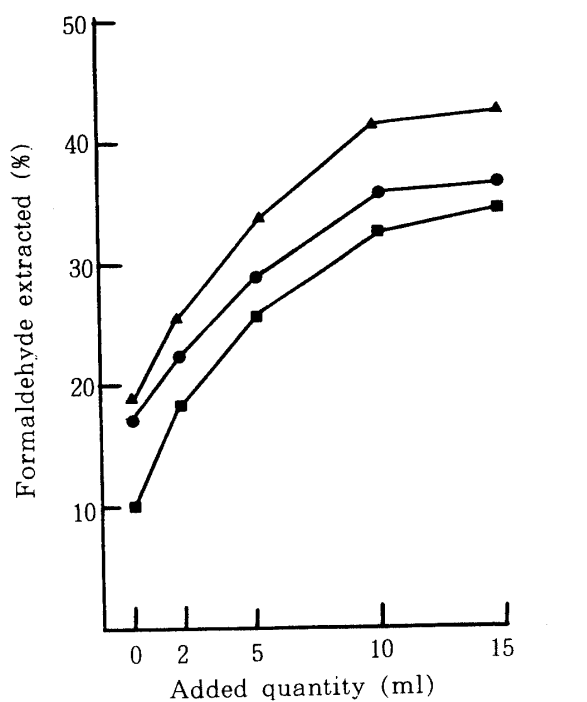
Table 3 Effect of pH value on the Ts decrease (°C)

Sample	pH value									
Added FA	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
5.0%	0	0	1.0	1.5	1.0	2.0	3.0	2.5	3.5	13.0
2.5%	0	0	1.2	3.0	1.0	1.7	3.0	3.5	4.2	13.5
1.0%	+0.5*	+0.5*	0	1.0	1.0	3.7	6.0	5.0	6.0	10.0

* increase

変化はほとんどなかったが、pH 5 以下では減少し、特にpH 1で著しかった。一方、FA 2.5%区と5.0%区ではpH 2まではFA 1.0%区より低下は僅かであったが、pH 1では大きく低下した。

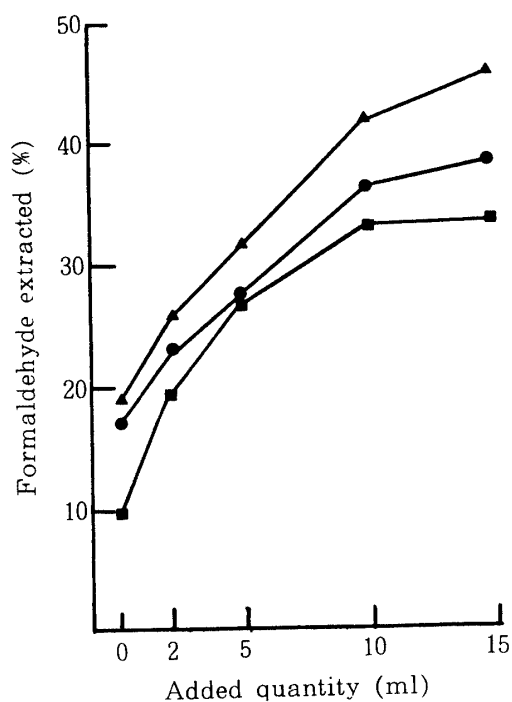
FA 溶出率とTs 低下の間には関連は認められなかった。



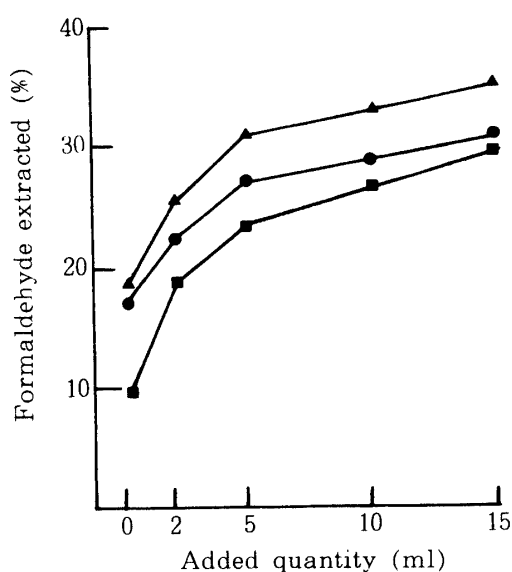
● FA 5.0% ▲ FA 2.5% ■ FA 1.0%
Fig. 4-(1) HCl

4) FA 溶出およびTsに及ぼす各種酸とアルカリの影響

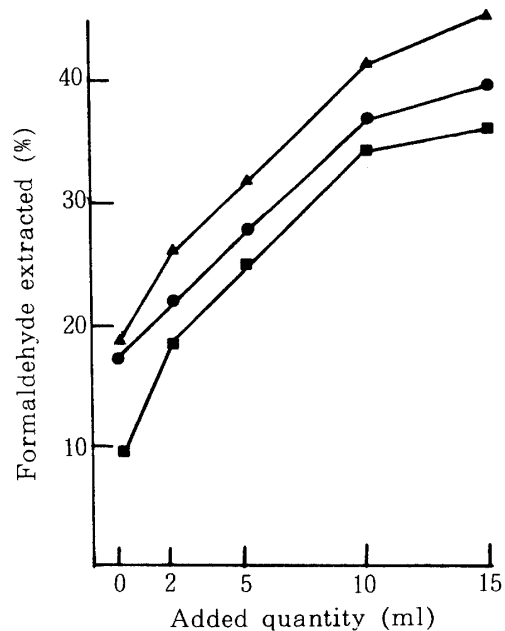
FA 溶出試験用試料（またはTs 測定用試料）1 g を精秤し、100ml容のフラスコにとり、0.1規定の各種酸とアルカリ（塩酸、過塩素酸、ギ酸、硫酸、シュウ酸、リン酸および水酸化ナトリウム）を2, 5, 10および15



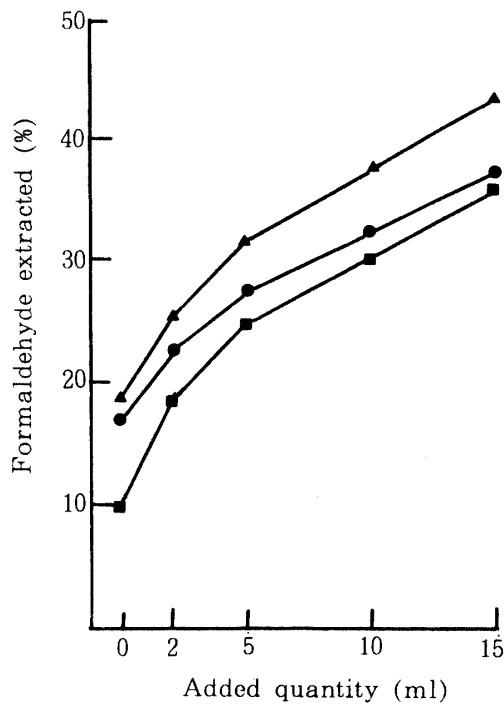
● FA 5.0% ▲ FA 2.5% ■ FA 1.0%
Fig. 4-(2) HClO₄



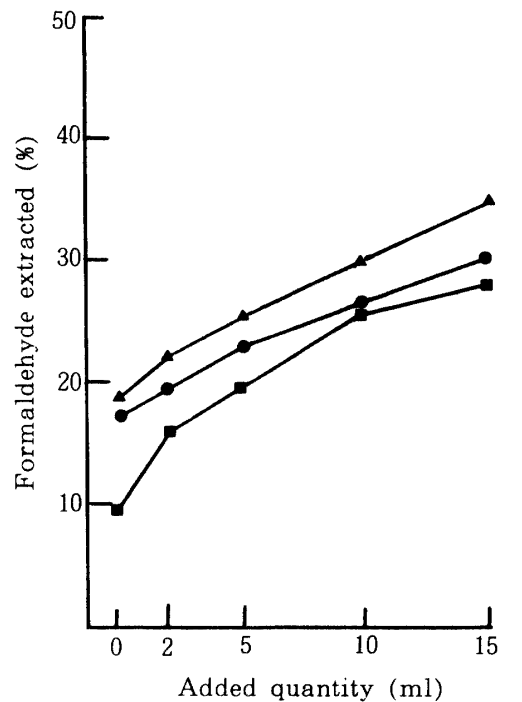
● FA 5.0% ▲ FA 2.5% ■ FA 1.0%
Fig. 4-(3) HCOOH



● FA 5.0% ▲ FA 2.5% ■ FA 1.0%
Fig. 4-(4) H₂SO₄

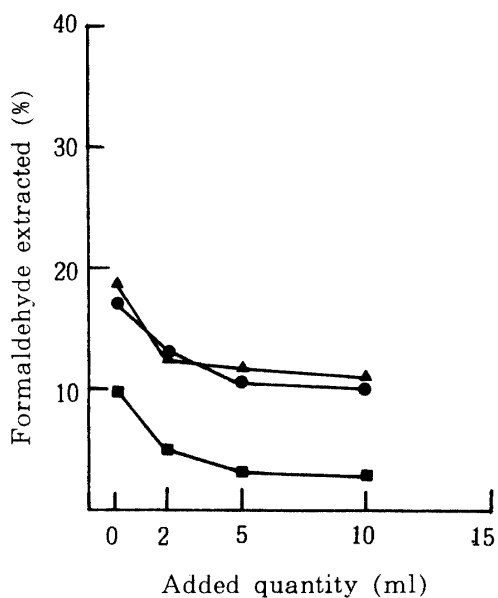


● FA 5.0% ▲ FA 2.5% ■ FA 1.0%
Fig. 4-(5) $H_2C_2O_4$



● FA 5.0% ▲ FA 2.5% ■ FA 1.0%
Fig. 4-(6) H_3PO_4

Fig. 4. Effect of added acid and alkali on the extracted Formaldehyde quantity



● FA 5.0% ▲ FA 2.5% ■ FA 1.0%
Fig. 4-(7) NaOH

ml 加え、水で 25 ml として密栓し、50℃の水浴中で 2 時間振とうした。pH を測定した後、1) と同様にして FA

溶出率、 T_s を求めた。

Fig. 4-(1)~(6) より明らかなように、いずれも酸の増加とともに FA 溶出率は増加した。また FA 添加率と溶出率の関連をみると、各酸とも溶出率は FA 2.5% 区が最も高く、ついで 5.0% 区、1.0% 区の順に低かった。酸の種類と FA 溶出率の関係をみると、硫酸、過塩素酸、シュウ酸、塩酸が比較的高く、ギ酸、リン酸は低かった。

以上のように FA 溶出率に及ぼす酸の影響は、その種類によって異なったが、種類別に pH との関係をみると Fig. 5-(1)~(6) のごとく、直線に近似できた。

次に、水酸化ナトリウム添加においては (Fig. 4-7) 酸添加の場合とは逆に、添加量の増加とともに FA 溶出率は低下し、抑制作用がみられた。以上の FA 溶出に対する酸、アルカリの影響の差異は、FA とコラーゲンのアミノ基へのメチレン結合による架橋形成はアルカリにより促進され、酸は抑制されることから説明できる。

Table 5 に酸、アルカリ添加時の T_s 低下を示した。酸による T_s 低下は全ての酸に認められたが、その程度は酸の種類によりかなり差がみられた。 T_s 低下の大きいのは塩酸、過塩素酸、硫酸であり、小さいのはギ酸、シュウ酸、リン酸であった。

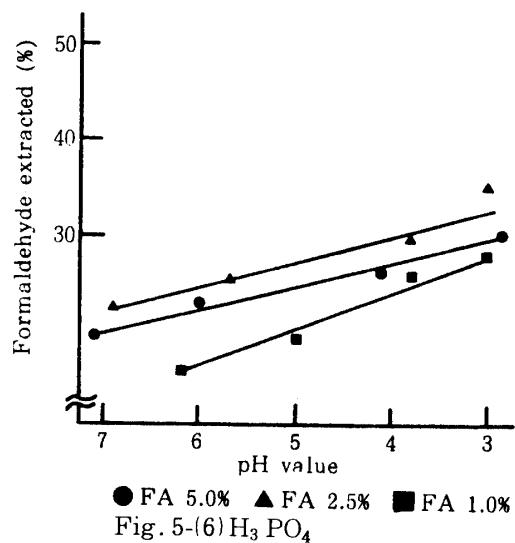
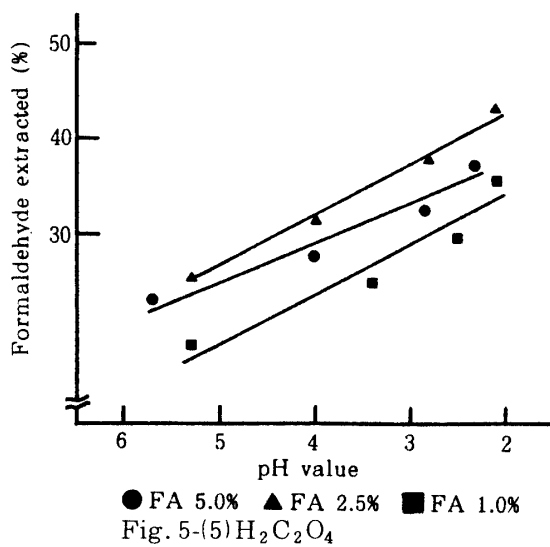
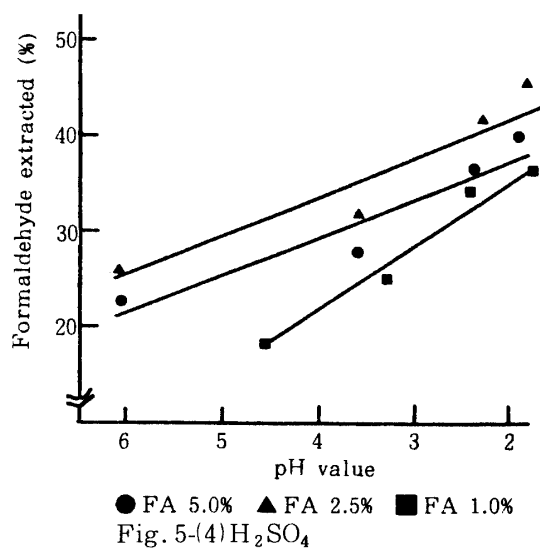
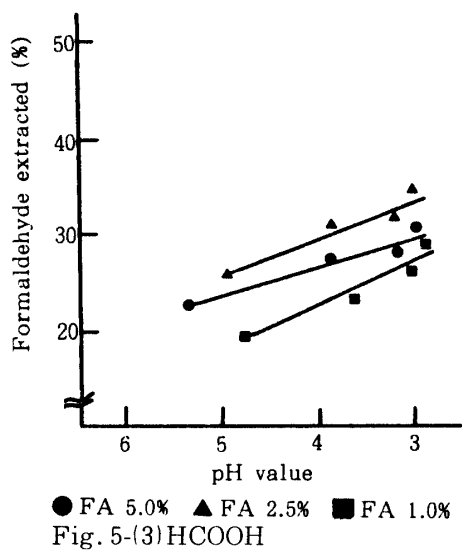
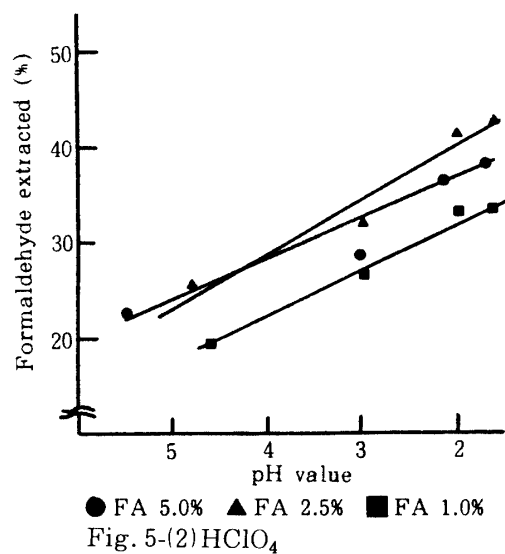
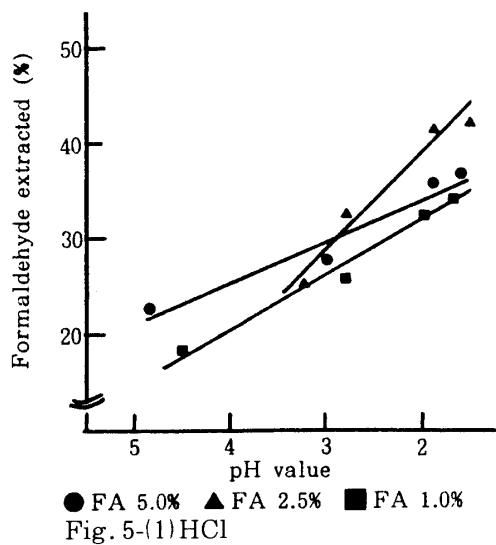


Fig. 5. Relation between extracted Formaldehyde and pH value

Table 4 Decrease of Ts and changes of Formaldehyde content on the repeat extraction

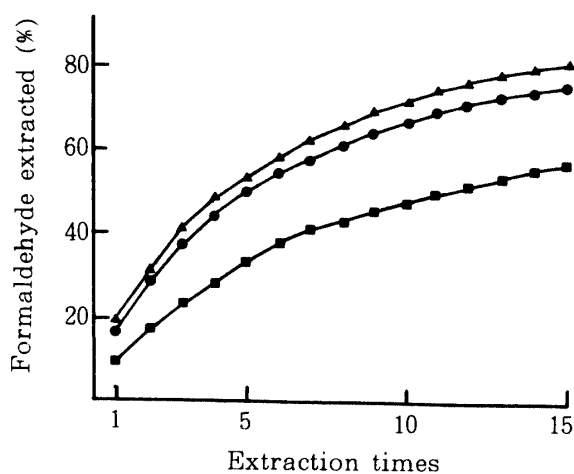
Sample	Formaldehyde content			Ts	
Added FA	Extraction before	Extracted quantity	Extraction rate	Extraction before	Decrease
%	mg/g	mg/g	%	°C	°C
5.0	14.1	10.60	75.2	87.5	10.1
2.5	11.3	9.10	80.0	87.0	9.5
1.0	6.4	3.63	56.7	84.5	9.2

FA溶出率との関係を見ると、Ts 低下の少ないギ酸とリン酸はFA溶出率は低かった。

5) FA溶出およびTsに及ぼす反復抽出の影響

FA溶出試験用試料（またはTs 測定用試料）1 g を精秤し、100ml容のフラスコにとり、水25mlを加えて密栓し、50°Cの水浴中で2時間振とう後、FA溶出率を測定し、再び同試料について抽出する操作を15回繰返し、累積溶出率（Fig. 6）を求め、Ts を測定した。

その結果、反復抽出により、FA溶出率は56.7～80%に達している。Table 4に15回反復抽出前後のFA含量、FA溶出率、Ts、Ts 低下値を示したが、FA添加量の多い2.5%区、5.0%区において革1 g当たりのFA含量は各々11.3mg、14.1mgであるが、15回の反復溶出により2.2～3.5mgに激減し、もはやFA鞣し革としての品質を備えていない。NAYUDAMMA⁸⁾らはFA鞣し皮粉を



● FA 5.0% ▲ FA 2.5% ■ FA 1.0%

Fig. 6. Effect of extraction times on the extracted Formaldehyde quantity

Table 5 Decrease of Ts by adding acid and alkali (°C)

Kinds	Added FA %	Added quantity (ml)			
		2	5	10	15
HCl	5.0	0.7	5.2	7.2	10.5
	2.5	1.0	5.0	9.0	12.2
	1.0	2.0	5.5	11.0	14.0
HClO ₄	5.0	0.5	1.7	10.0	12.8
	2.5	1.0	1.5	8.5	11.2
	1.0	2.0	4.2	9.0	10.5
HCOOH	5.0	1.0	2.0	4.5	5.5
	2.5	1.0	2.7	5.2	5.5
	1.0	3.0	5.0	5.2	6.0
H ₂ SO ₄	5.0	0.7	1.7	5.0	8.5
	2.5	0.5	2.2	8.7	10.5
	1.0	2.5	5.0	10.0	12.5
H ₂ C ₂ O ₄	5.0	0.5	2.0	5.3	5.5
	2.5	1.2	2.5	5.5	8.2
	1.0	3.0	5.0	7.0	9.5
H ₃ PO ₄	5.0	0.5	1.0	1.2	3.0
	2.5	0.2	0.5	2.2	6.0
	1.0	2.5	3.7	4.2	4.7
NaOH	5.0	+0.5 *	0.7	1.5	
	2.5	0	1.5	2.0	
	1.0	0.5	2.5	1.5	

* increase

3日間水洗し、結合したFAの43.8%が溶出したと報告している。

以上のように反復溶出結果から、メチレン結合によるコラーゲンのアミノ基とのFAの結合力は非常に弱く、単なる水洗により溶出されることを示している。クロム鞣しが共有結合でカルボキシル基と強固に結合し、水洗では溶出しないことと対照的であり、FA鞣しが耐水性に乏しく、不安定であると結論できる。

要 約

ホルムアルデヒド (FA) 添加量が1.0%, 2.5%又は5.0%の鞣液によって鞣し革を調製し、水抽出処理がFA鞣し革の安定性に及ぼす影響を、時間、温度、pH、各種酸、アルカリ剤添加などの条件を変えて検討した。安定性の指標にはFA溶出率と液中熱収縮温度 (T_s) を用い、以下の結果を得た。

1. 温度50°Cで、1~16時間水抽出した場合、FAの溶出は2~4時間において急増し、その後はほぼ一定に達した。溶出率はFA2.5%区と5.0%区において約30%、FA1.0%区では約15%であった。

T_s 低下はFA1.0%区の方が、FA2.5%区、5.0%区より大であり、FAの溶出が多いにもかかわらず T_s の低下を伴わなかった。

2. 温度20~80°Cで2時間水抽出した場合、FA溶出率は温度上昇に伴い増加した。 T_s の低下に及ぼす温度の影響はFA含量の低いFA1.0%区において大であった。

3. CLARK-LUBSの緩衝液により調整した各pHにおいて抽出した場合のFA溶出率は、FA1.0%区ではpH低下に伴って増加する傾向が認められたが、FA2.5%区と5.0%区においては一定の傾向はみられなかった。 T_s の低下はpH1で著しかった。

4. 各種酸類による抽出の場合、pH低下とともにF

A溶出率は増加し、両者の間には直線的な関係が認められた。一方、水酸化ナトリウムによる抽出においては、pHの上昇とともにFA溶出率は減少し、FAの溶出は抑制された。 T_s 低下は塩酸で大きく、リン酸では僅かであった。

5. 温度50°Cで、2時間の水抽出を15回反復した場合、全FA量の56.7~80%が溶出され、 T_s は9~10°C低下し、FA鞣しが水に不安定であることを認めた。

文 献

- 1) ABD ALLA, M. F., NAYUDAMMA, Y., ANANTHANARANGAN, S., and JAYARAMAN, K. S.: *Leather Science*, **18**, 179-185, 1971.
- 2) 長南康正・吉村圭司・岡村浩, 皮革化学, **32**, 181, 1987.
- 3) GUSTAVSON, K. H.: *The Chemistry of Tanning Process*, 244, 1956. Academic Press Inc., New York.
- 4) HIGHBERGER, J. H., and RETZSCH, C. H.: *J. Am. Leather Chem. Ass.*, **33**, 341-344, 1938.
- 5) HIGHBERGER, J. H., and RETZSCH, C. H.: *J. Am. Leather Chem. Ass.*, **34**, 131, 1939.
- 6) 久保田穰, 皮革化学, **24**, 1-17, 1978.
- 7) 倉田自章, 光電比色法各論1, 93-95, 南江堂, 東京, 1966.
- 8) NAYUDAMMA, Y., ANANTHANARANGAN, S., and ABD ALLA, M. F.: *Happe - Seyler's Z. physiol. Chem. Bd.* **349**, 924, 1968.
- 9) 田中穰編, 実験化学便覧, p450-451, 共立出版, 東京, 1961.
- 10) THEIS, E. R., and PRIESTLY, W. Jr.: *J. Am. Leather Chem. Ass.*, **34**, 566, 1939.