



グルタル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):151-158

(Issue Date)

1988-01

(Resource Type)

departmental bulletin paper

(Version)

Version of Record

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.24546/00200500>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/00200500>



グルタル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 GLUTARALDEHYDE TANNED LEATHER

Shigeo NAKAGAWA and Isao NISHIKAWA

Abstract

The stability of glutaraldehyde (GA) tanned leather was investigated under various conditions (time, temperature and pH), and the points of decrease of shrinkage temperature (Ts) and of the ratio of extracted GA were discussed.

In the water extraction for 1 hour - 16 hours at 50°C, the ratio of extracted GA reached almost its maximum in one hour, and the ratio was greater at pH 4 than at pH 7.

The ratio of GA extraction, after two-hour water extraction from 20°C to 80°C, increased from 40°C as the temperature became higher. The ratio was greater at pH 4 than at pH 7. The decrease of Ts could be seen above 60°C.

The ratio of GA extraction was smaller at pH 7 - pH 10. The ratio tended to increase below pH 6 as pH decreased, while the decrease of Ts was greater below pH 3.

When two-hour water extraction of GA tanned leather was performed five times at 50°C, only 1.66% - 2.14% of GA content was extracted. It was found that this method of tanning leather caused stability for water.

緒 言

筆者らは先に、ホルムアルデヒド (以下FAと略記) 鞣し革の安定性について検討し、単なる水洗や温水による反復抽出により、極端な場合は結合したFAの80%が溶出し、液中熱収縮温度 (Ts) も大きく低下することを見出し、この鞣は非常に不安定であると報告¹³⁾した。

グルタルアルデヒド (以下GAと略記) は、多くのアルデヒド類の中で、FAとともに実用に供されているアルデヒド鞣し剤の一つである。このGAで鞣した革は、非常に優れた性質として、耐汗性がよく^{4,5)}、また繰返し洗たくしても革質が劣化しないと報告⁸⁾されている。そしてFA鞣しは pH依存性が大きく¹⁰⁾、低い pHでは鞣し効果が少ないのに対し、GAは皮との反応性にとり、pH 2 ~ 8の広い範囲で鞣しが行われ¹⁾、そのため応用範囲が極めて広く、単独で鞣しに用いられるのみでなく、

他の鞣し剤での鞣しに先立つ予備鞣し^{3,12)}、他の鞣し剤で鞣した後の再鞣し¹²⁾、あるいは他の鞣し剤と一緒に行う同時鞣し^{2,3)}に用いられている。

今までのGA鞣し革の安定性に関する研究は、洗たくによる面積の収縮⁶⁾と、Tsの低下⁷⁾について行われ、GAの溶出については検討されていない。そこでGA鞣し革を、先のFA鞣し革で行ったと同じく、種々の処理により溶出するGAの溶出率と、Tsの変化から安定性について検討した。

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ツト部を三層に分割し、中間層を用いた。この石灰皮を前報¹³⁾と同様に脱灰、酵解および浸酸を行った。

2) GA鞣し革の調製: 皮の重量を100とし、これに対し水100%と食塩4%の液中で1)の浸酸皮を5

* 畜産製造学研究室

分間ドラム中において回転し、GA（特級、25%）の添加量を4%および8%とし、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4又は7に調節し、さらに7時間ドラムを回転した。翌日再び4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。以上のように鞣し剤添加量を2水準、鞣しpHを2水準とし、計4種類のGA鞣し試料を作成した。以下、GA添加量、鞣し液のpHにより試料はGA4% pH4区、GA4% pH7区、GA8% pH4区、GA8% pH7区とした。

3) 試験試料の調製： 2) によって作った乾燥革から前報と同様¹³⁾に、GA溶出試験用試料およびTs測定用試料を調製し供試した。

2 GAの定量とTsの測定方法

鞣し皮粉中のGAは、Korn⁹⁾らの方法により定量した。革から溶出したGAは、Lappin¹¹⁾らの方法により2,4-DNPH誘導体として比色定量した。Tsは、JIS-K6550 1976 に準じて測定した。

実験結果および考察

1) GA溶出およびTsに及ぼす抽出時間の影響

GA溶出試験用試料（またはTs測定用試料）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、濾紙（東洋、No 101）にて濾過し、水洗して定容とした。この濾液中のGA量を定量しGA溶出率（全GA量に対する溶出したGAの%）を求めFig. 1に示した。また、Ts測定用試料よりTsを測定し、処理前後のTs値より低下したTsを求めTable 1に示した。

GA8%区においてpH7の試料は、抽出時間1時間までは急激に溶出率が増加し、以後は緩慢になった。一方、pH4の試料は、抽出1時間までは溶出率が急増し、以後の増加は徐々に低下し、pH7よりGA溶出率は大きかった。次にGA4%区においてはpH7およびpH4ともに1時間後にはほぼGA溶出率は最高に達し、以後の増加はほとんどみられなかった。また、GA8%区における場合と同様に、GA溶出率はpH4がpH7より大きかった。GA溶出率は0.8~1.2%程度で少なく、FA鞣しが15~30%を示した結果¹³⁾と非常に異なった。

Tsは変動が大きく抽出時間に伴うTsの低下傾向は認められなかった。

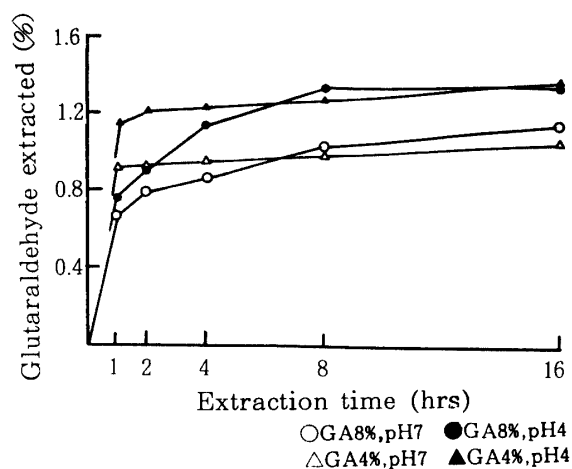


Fig. 1 Effect of time on the extracted Glutaraldehyde quantity

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

Sample		Time(hr)				
GA	pH	1	2	4	8	16
8 %	7	0.5	2.0	2.5	4.0	3.0
8 %	4	1.5	2.7	2.2	2.5	2.0
4 %	7	1.2	1.5	1.0	2.2	3.0
4 %	4	3.0	1.8	2.0	2.3	2.8

2) GA溶出およびTsに及ぼす抽出温度の影響

GA溶出試験用試料（またはTs測定用試料）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GA溶出率を求めFig. 2に、Ts低下値をTable 2に示した。

各試料ともGA溶出率は40℃より温度上昇に伴い増加した。GA4%区と8%区ともに40℃以上でpHによるGA溶出率の差がみられ、pH4がpH7よりも大であった。

Tsは50℃以下ではGA含量にかかわらず低下は僅かで差は認められなかった。60℃以上になると鞣し時のGA添加量、pHの影響が現われ、GA含量が多く、pHが高い程、Tsの低下は僅かであった。

3) GA溶出およびTsに及ぼす抽出液pHの影響

GA溶出試験用試料（またはTs測定用試料）1gを精秤し、100ml容のフラスコにとり、Clark-Lubs¹⁴⁾の緩衝液25mlにてpH1~10の各pHを調整、密栓し、

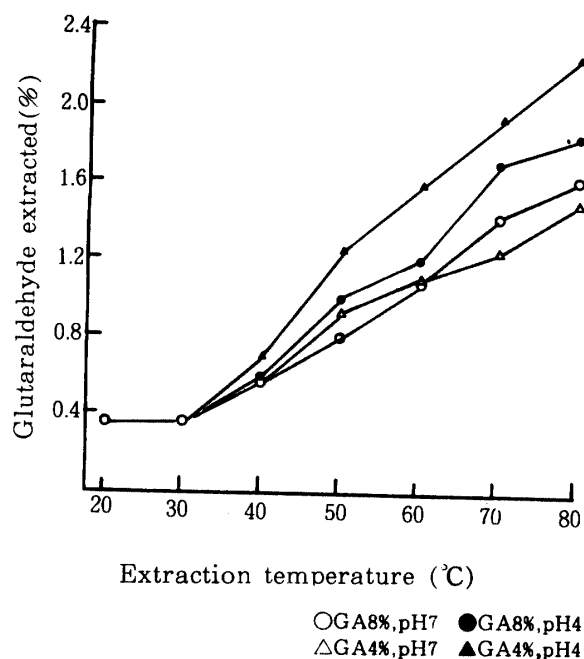


Fig.2 Effect of temperature on the extracted Glutaraldehyde quantity

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

Sample		Temperature (°C)						
GA	pH	20	30	40	50	60	70	80
8 %	7	0.7	1.5	1.5	2.0	3.0	3.5	11.0
8 %	4	1.0	1.0	1.2	2.7	2.7	2.7	13.5
4 %	7	1.0	0.7	1.2	1.7	4.5	8.3	20.0
4 %	4	0	2.0	2.8	1.8	6.8	—	—

50°Cの水浴中で2時間振とうし、1)と同様にして、Fig. 3 にGA溶出率、Table 3 にTs低下値を示した。

GA溶出率は、GA 4% pH 4区において特異な挙動がみられた他は、pH 7~10までは溶出率は低く、pH 6以下ではpH低下に伴ってGA溶出率は増加する傾向が認められた。

TsはpH 4以上では低下は僅かであったが、pH 3以下になると明らかに低下した。このpHによるTsの低下はGA溶出率の増加を伴っているが、全体のGAの量からみれば溶出率は3%程度で僅かであることから考えると、Tsの低下はGAの溶出のみから説明できない。

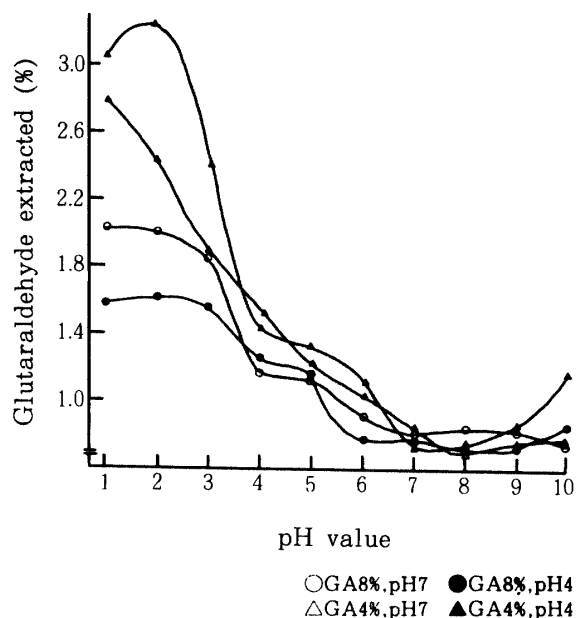


Fig.3 Effect of pH value on the extracted Glutaraldehyde quantity

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

Sample		pH value									
GA	pH	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
8 %	7	0.7	1.5	2.5	2.5	2.0	2.5	3.5	7.2	8.7	9.5
8 %	4	0.5	1.0	1.5	0.7	1.0	1.5	2.2	6.5	6.0	8.0
4 %	7	0	1.0	0.5	0.5	1.0	2.0	2.0	6.5	7.0	8.0
4 %	4	0	1.3	1.5	0.5	1.0	2.5	2.3	7.0	7.3	7.3

4) GA溶出およびTsに及ぼす各種酸とアルカリの影響

GA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 ml加え水で25mlとして密栓し、50℃の水浴中で2時間振とうした。pHを測定後、1)と同様にGA溶出率、Ts低下値を求め、Fig. 4 (1~7)、Table 5に示した。

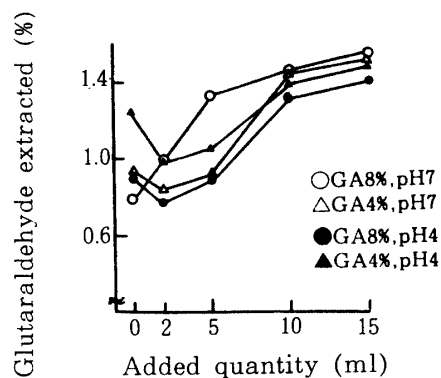


Fig.4(1) HCl

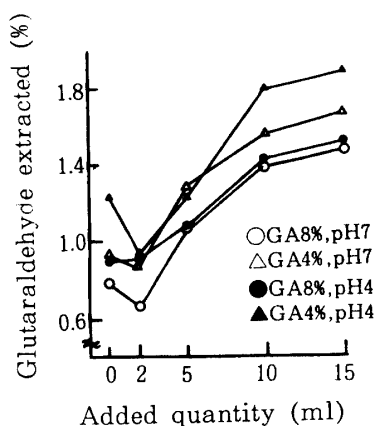
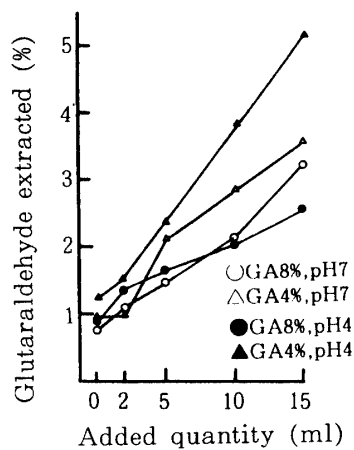
Fig.4(2) HClO₄

Fig.4(3) HCOOH

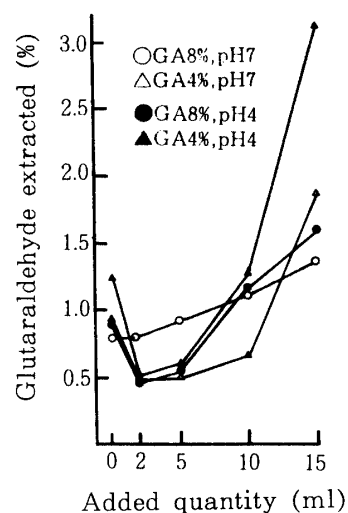
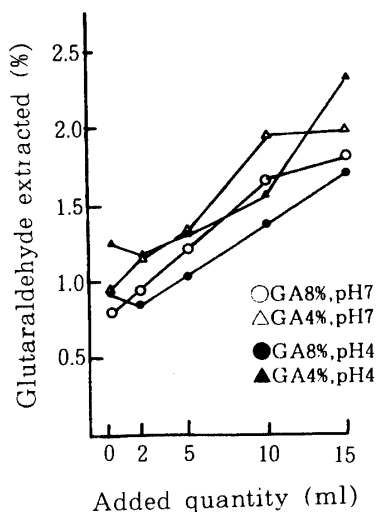
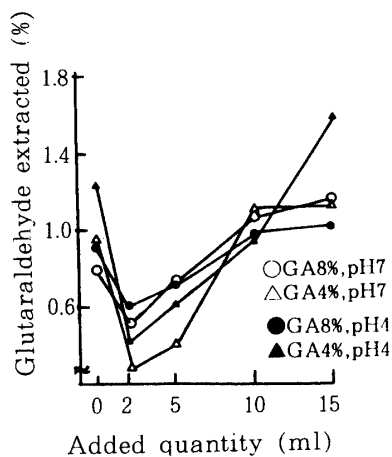
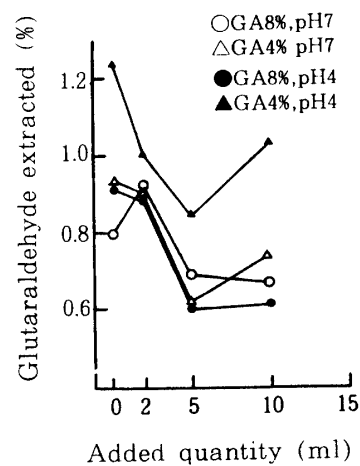
Fig.4(4) H₂SO₄Fig.4(5) H₂C₂O₄Fig.4(6) H₃PO₄

Fig.4(7) NaOH

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

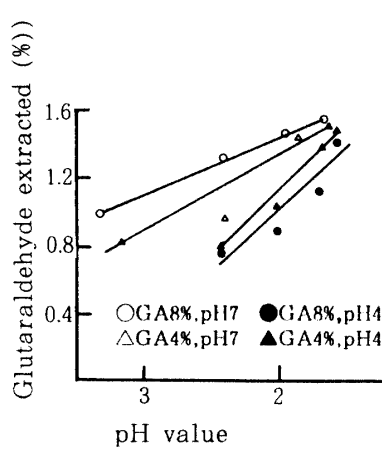


Fig.5(1) HCl

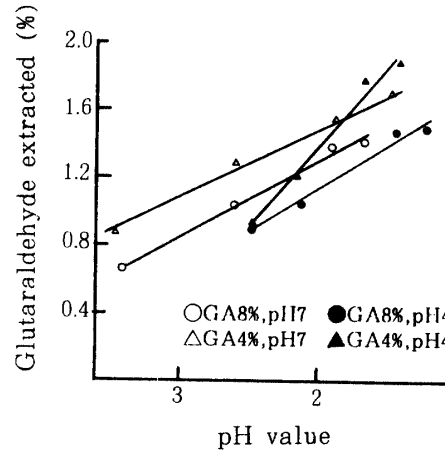


Fig.5(2) HClO₄

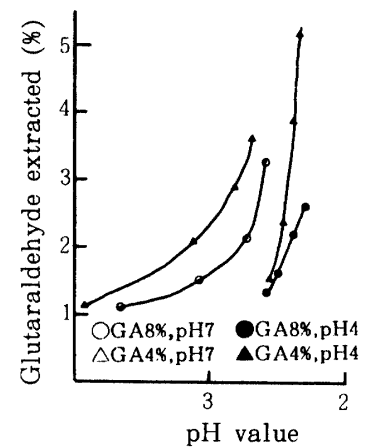


Fig.5(3) HCOOH

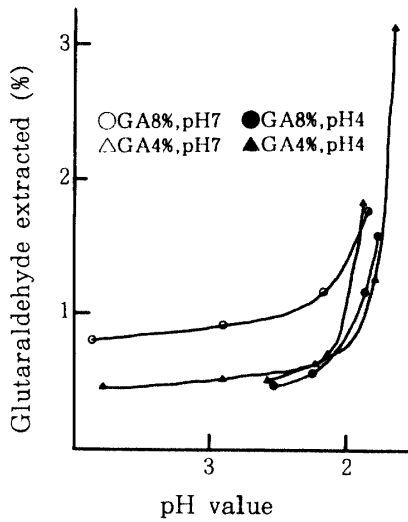


Fig.5(4) H₂SO₄

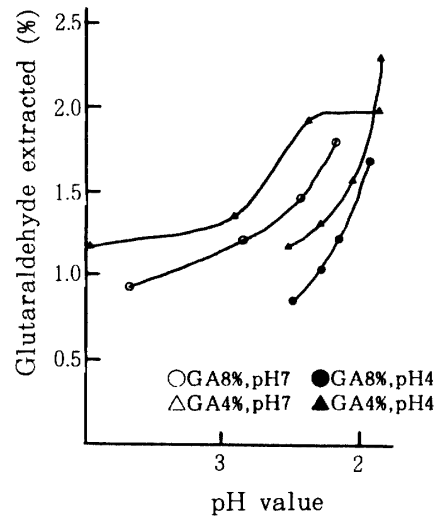


Fig.5(5) H₂C₂O₄

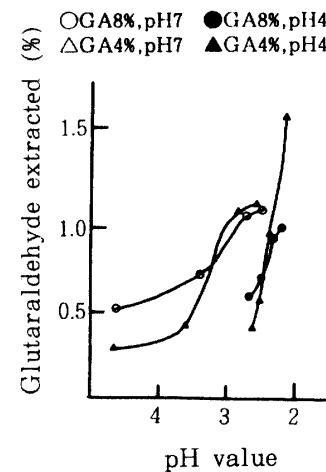


Fig.5(6) H₃PO₄

Fig.5 Relation between extracted Glutaraldehyde and pH value

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

Sample		Glutaraldehyde content			Ts	
		Extraction before	Extracted quantity	Extraction rate	Extraction before	Decrease
GA	pH	mg/g	mg/g	%	°C	°C
8 %	7	50.4	0.862	1.71	89.0	3.5
8 %	4	47.5	0.933	1.96	86.5	2.5
4 %	7	31.1	0.517	1.66	85.0	2.7
4 %	4	24.9	0.532	2.14	80.3	3.3

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

Kinds	Sample		Added quantity(ml)			
	Added	GA pH value	2	5	10	15
HCl	8 %	7	1.0	3.0	4.2	6.0
	8 %	4	1.5	1.5	1.5	3.0
	4 %	7	0	1.5	2.5	4.0
	4 %	4	0.8	1.3	2.3	3.3
HClO ₄	8 %	7	1.5	3.2	3.0	8.5
	8 %	4	0.5	2.0	4.0	7.0
	4 %	7	0.5	1.0	2.0	8.0
	4 %	4	2.5	1.5	7.3	9.0
HCOOH	8 %	7	1.0	1.5	4.5	5.0
	8 %	4	1.5	1.7	3.2	3.5
	4 %	7	0.5	1.7	2.0	2.5
	4 %	4	2.8	2.3	3.8	4.3
H ₂ SO ₄	8 %	7	0.5	2.0	5.0	7.2
	8 %	4	1.0	3.2	4.5	7.0
	4 %	7	0	1.0	1.0	4.5
	4 %	4	1.3	1.3	6.3	7.3
H ₂ C ₂ O ₄	8 %	7	1.5	2.7	3.0	5.5
	8 %	4	1.2	1.5	2.0	4.0
	4 %	7	1.0	1.5	1.7	3.0
	4 %	4	0.3	2.3	3.8	4.3
H ₃ PO ₄	8 %	7	2.5	2.5	3.0	4.0
	8 %	4	1.0	1.5	2.0	2.5
	4 %	7	1.0	1.5	1.7	2.5
	4 %	4	1.3	1.8	1.8	3.7
NaOH	8 %	7	2.5	0.5	5.5	
	8 %	4	+2.0*	1.7	5.2	
	4 %	7	+2.0*	0.2	2.0	
	4 %	4	+1.2*+0.2*	1.3		

* increase

各酸における酸添加量とGA溶出率のパターンは、それぞれ異っていた。すなわちシュウ酸、ギ酸においては認められなかったが、塩酸、過塩素酸において、2 ml添加によりGA溶出率がやや減少し、以後は酸量とともに増加した。また硫酸、リン酸の場合には2～10mlにおいてGA溶出率が対照より低下した点もFA溶出における結果¹³⁾ではみられなかった現象である。この低下の理由としては、用いた酸の種類によって異なることから、イオンの種類、イオンの強度が関与しているものと考えられるが、本実験においては明確にできなかった。酸によるGA溶出率の最も多かったのはギ酸であり、ついで硫酸、シュウ酸、過塩素酸、塩酸の順で、最も少なかったのはリン酸であった。鞣し時のGA含量とpHの条件間には多少の差は認められたが、GA溶出率と酸添加量の関係は、以上述べた傾向に集約できる。

つぎに水酸化ナトリウムの添加では、添加量の増加とともにGA溶出率は減少の傾向を示した、FA鞣しにおけると同様に、GAの溶出を抑制する傾向が認められた。

つぎにTsはTable 5より明らかなように、酸の最大添加量15mlにおいて比較すると、過塩素酸が最も低下を示し、ついで硫酸、塩酸、シュウ酸、ギ酸、リン酸の順であった。水酸化ナトリウムでは、10mlでTsは低下した。以上のようなTsの低下は、GA溶出率が僅かであることから考えて、GA溶出の結果というよりも酸、アルカリによる革繊維の損傷の方が大きいのではないかと推察される。

ついで酸の種類別にpHとGA溶出率の関係をプロットしてFig. 5 - (1～6)に示した。

塩酸と過塩素酸の場合、抽出液のpH値とGA溶出率の間には直線が成立し、他の酸類には曲線が得られた。塩酸の場合、Fig. 5 - 1より鞣しpH 7においてはpH範囲の幅はpH1.4～3.4と広い。一方pH 4ではpH幅は1.5～2.5と狭く、GA溶出率はGA添加量よりも鞣しpHにより大きく影響されることを示している。過塩素酸(Fig. 5 - 2)についても塩酸と同様のことが考察された。GA溶出率の最も高かったギ酸はFig. 5 - 3より明らかなように、鞣しpH 7においてはpH幅が広く、一方pH 4ではpH幅が狭く、曲線が描かれた。その他の酸も各々特異なパターンを呈した。以上の結果よりGAの溶出は鞣しpH、抽出時のpHおよび酸の種類によって影響されることが明らかである。

5) GA溶出およびTsに及ぼす反復抽出の影響

GA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℃の水浴中で2時間振とう後、GA溶出率を測定し、再び同試料について抽出操作を5回繰返し、累積溶出率を求めた (Fig. 6)。また5回抽出前後のGA含有量、GA溶出率、Ts、Ts低下値をTable 4に示した。

なお反復回数は5回以上では溶出GA量が定量限界以下となったため5回に止めた。

5回繰返し抽出後のGA溶出率は1.66~2.14%となった。この値はFAが57~80%に達したことから比べると極めて低く、GA鞣しが水に対して安定であり、GAとコラーゲン繊維の結合がFAより強固であることを示した。鞣し時のGA添加量と溶出率の関係は鞣し pH 4、pH 7ともGA添加量が多い程、溶出率は低かった。また鞣し時の pH については pH 7の方が pH 4よりも溶出率は低かった。

つぎにTsの低下は2.5~3.5℃であり、FAが9.2~10.1℃低下したのと対照的であった。鞣し時のGA添加量、pHとTsの関係は、GA添加量が多い程、また鞣し時の pH 7の方が pH 4より溶出率は高かった。

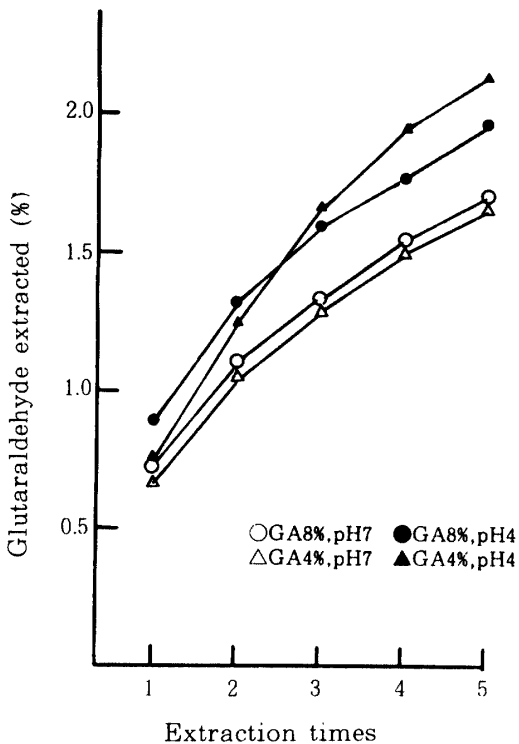


Fig.6 Effect of extraction times on the extracted Glutaraldehyde quantity

要 約

グルタルアルデヒド (GA) 添加量が4%又は8%、鞣し液の pHが4又は7で4種類の鞣し革を調製し、水抽出処理がGA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。安定性の指標はGA溶出率と液中熱収縮温度 (Ts) を用い、以下の結果を得た。

1. 温度50℃、1~16時間水抽出した場合、GAの溶出は1時間ではほぼ最高に達し、溶出率は0.8~1.2%であった。GA 4%区、8%区ともにGA溶出率は鞣し時の pH 4が pH 7より大であった。

Tsの抽出時間に伴う低下は認められなかった。

2. 温度20~80℃で2時間水抽出した場合、GA溶出率は40℃より温度上昇に伴い増加し、鞣し時の pH 4が pH 7より大であった。

Tsの低下は60℃以上で認められ、GA含量、鞣し時の pHが高い程僅かであった。

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GA溶出率は pH 7~10では低く、pH 6以下では pH低下に伴って増加する傾向が認められた。

Tsの低下は pH 3以下で大であった。

4. 各種酸類による抽出の場合、GA溶出率のパターンやGA溶出率と pHの関係は各々異なっていたが、酸による pH低下とともにGA溶出率は増加した。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GAの溶出は抑制された。

Tsの低下は過塩素酸で大きく、リン酸で僅かであった。

5. 温度50℃で2時間の水抽出を5回反復した場合、全GA量の1.66~2.14%が溶出され、GA鞣しは水に安定であることを認めた。

文 献

- 1) FEIN, M. L. , HARRIS, E. M. Jr. , NAGHSKI, J. , and FILACHIONE, E. M. : *J. Am. Leather Chem. Ass.* , **64**, 498-502, 1959.
- 2) FILACHIONE, E. M. , FEIN, M. L. , and HARRIS, E. H. Jr. : *J. Am. Leather Chem. Ass.* , **59**, 286-287, 1964.
- 3) FILACHIONE, E. M. , FEIN, M. L. , and HARRIS, E. H. Jr. : *J. Am. Leather Chem. Ass.* , **59**, 385, 1964.

- 4) FILACHIONE, E. M. , FEIN, M. L. , and HARRIS, E. H. Jr. : *J. Am. Leather Chem. Ass.* , **59**, 397, 1964.
- 5) FILACHIONE, E. M. , FEIN, M. L. , and HARRIS, E. H. Jr. : *J. Am. Leather Chem. Ass.* , **64**, 668-677, 1959.
- 6) HAPPICH, W. F. , HAPPICH, M. L. , WINDUS, W. , PALM , W. E. , and NAGHSKI, J. : *J. Am. Leather Chem. Ass.* , **59**, 448, 1964.
- 7) HAPPICH, M. L., NAGHSKI, J. , and WINDUS, W. : *J. Am. Leather Chem. Ass.* , **63**, 74, 1968 .
- 8) HAPPICH, W. F. , HAPPICH, M. L. , WINDUS, W. , and NAGHSKI, J. : *J. Am. Leather Chem. Ass.* , **64**, 227, 1969.
- 9) KORN, A. H. , and FILACHIONE, E. M. : *J. Am. Leather Chem. Ass.* , **62**, 507-519, 1967 .
- 10) 久保田穰・北田郁雄, 皮革化学, **27**, 139, 1981.
- 11) LAPPIN, G. R. , and CLARK, C. L. : *Anal. Chem.* , **23**, 541-542, 1951.
- 12) LUVISI, F. P. , and FILACHIONE, E. M. : *J. Am. Leather Chem. Ass.* , **63**, 584, 1968 .
- 13) 中川成男・西川勲: 神戸大学農学部研究報告, **18** (1), 143-150, 1988.
- 14) 田中穰編: 実験化学便覧, P450-451, 共立出版, 東京, 1961.