



脂肪族無水マレイン酸附加物に関する鞣製学的研究 (II) : マレイン化タラ油による加脂と吸水度について

久保, 知義
運天, 朝正

(Citation)

兵庫農科大学研究報告. 畜産学編, 5(1):11-14

(Issue Date)

1961

(Resource Type)

departmental bulletin paper

(Version)

Version of Record

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.24546/81006349>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/81006349>



脂肪族無水マレイン酸附加物に関する鞣製学的研究

II. マレイン化タラ油による加脂と吸水度について.

久保 知 義・運 天 朝 正

Studies on Maleinated Aliphatic Compounds in Leather Industry

II. Relations of fatliquoring with maleinated cod oil to water-absorbed degree of the leather.

Tomoyoshi Kubo and Tomomasa UNTEN.

緒 言

脂肪族無水マレイン酸附加物としてのマレイン化タラ油は鞣皮性をもつと同時に他の鞣剤により鞣された革に加脂剤としても利用されうる^{1),2)}. ところが一般にクロム革及びタンニン革に行はれる加脂は必ずしも革に防水性を与えるものではないが、マレイン化タラ油によつてこれ等の革に加脂を行うと防水性をも附与しうる事が充分期待出来るので、マレイン化度の種々異つたマレイン化タラ油をクロム革及びタンニン革について溶媒加脂試験を行い、加脂革の遊離脂肪、結合脂肪及び吸水度を測定して加脂条件と防水性との関係を主として検討した。

実 験 之 部

I. マレイン化タラ油

脂肪族無水マレイン酸として前報²⁾と同じくマレイン

化タラ油を用いた。マレイン化度は更に高い15 PMA, 20PMA, 30PMA, 40PMA マレイン化タラ油を Table 1 に示す混合比により合成されたものである。

その組成及び特徴を Table 2 に示した。

II. 供試革

加脂処理を行うに先立つて、常法により脱灰まで行い、更にアセトン浸漬を繰返し行つて十分脱脂した綿羊皮を背線で半切にし、一方をクロム鞣製を行い、他方を植物タンニン鞣製を行い、Table 3 に示した分析値をもつクロム革及びタンニン革を得て、これを供試革として用いた。

尚、この分析値は ALCA 公定法により得られたものであるが、可溶成分については沢山等³⁾の可溶成分簡易測定法にしたがつて行つた。

III. 加脂試験

a) 加脂条件

Table 1. Ratio of Maleic Anhydride to Cod Oil in Addition Reaction.

	Cod Oil	Maleic Anhydride
15 PMA Maleinated Cod Oil	100	15
20 PMA Maleinated Cod Oil	100	20
30 PMA Maleinated Cod Oil	100	30
40 PMA Maleinated Cod Oil	100	40

Table 2. Composition and Characteristics of Maleinated Cod Oil.

Maleinated Oil	0	15 PMA	20 PMA	30 PMA	40 PMA
Cod Oil	100	85.7	80.4	71.2	66.6
Free Maleic Anhydride	—	0.14	0.68	0.73	0.91
Combined Maleic Anhydride	—	14.16	18.92	28.07	32.49
Saponification Value	189.5	304.3	329.8	369.3	375.5
Acid Value	1.2	111.1	147.5	197.2	205.0
Iodine Value	148.0	106.6	86.8	72.4	70.6

Table 3. Analysis of Chrome and Vegetable Tanned Leather before Fatliquoring with Maleinated Cod Oil.

	Chrome Leather	Vegetable Leather
Moisture	27.47 %	19.78 %
Fat	1.26 %	1.01 %
Hide Substance	62.84 %	49.86 %
Combined Tannin	—	19.25 %
Water Soluble Matter	—	9.91 %
Total Ash	8.32 %	0.50 %
Water Soluble Ash	—	0.31 %
Insoluble Ash	—	0.19 %
Cr ₂ O ₃	4.20 %	—
Degree of Tannage	—	38.61

先づマレイン化油のクロム革及びタンニン革についての加脂条件を20PMA マレイン化タラ油を用いて加脂試験を行つた。加脂条件は処理液中のマレイン化タラ油濃度 (w/w) を5, 10, 15%, 処理時間を5, 10, 20, 60分, 革と処理液の比を1:3 (w/w) とし, 溶媒としてアセトンを用いて加脂を行つた。各加脂革について遊離脂肪, 結合脂肪及び吸水度を求め, クロム革については Table 4, タンニン革については Table 5 の結果が得られた。

尚, 遊離脂肪, 結合脂肪⁴⁾の測定は前報²⁾の方法で行い, 無水物として算出した。吸水度⁵⁾は試料を秤量したのち試料1g 当り10g の水中 (20±2C°) に入れ, 30分間放置したのち取出し, 表面の水分を軽く濾紙でふいた

のち秤量し, 次式によつて吸水度を算出した。

$$\text{吸水度}(\%) = \frac{\text{水漬後の重量(g)} - \text{水漬前の重量(g)}}{\text{水漬前の重量(g)}} \times 100$$

先づ 20 PMA マレイン化タラ油によるクロム革の加脂 (Table 4) については, 全脂肪量は処理時間, 処理濃度の増加によつて高くなり, 結合脂肪量には処理条件の影響が見られない, 吸水度は処理濃度5%では未処理革の吸水度と変りなく, 処理濃度10%及び20%では未処理革より減少し, 特に処理濃度20%では処理時間の延長により更に減少し, 処理時間60分間では20.4%の吸水度を示し, 未処理革の吸水度41.7%より半減している。

同じくタンニン革の加脂 (Table 5) についてもクロ

Table 4. Effect of Fatliquoring Condition with 20 PMA Maleinated Cod Oil on the Distribution Fat and Amount of Absorbed Water in Chrome Tanned Leather.

Fatliquoring Condition.		Free Fat	Combined Fat	Total Fat	Amount of Absorbed Water
Oil Contents in Fatliquor	Time(min.)				
Untreated Leather		1.74 %	0.15 %	1.89 %	41.7 %
5 %	5	0.28	2.78	3.06	56.0
	10	3.65	2.53	6.18	44.9
	20	3.42	2.02	5.42	44.6
	60	1.65	7.91	9.56	40.7
10 %	5	8.32	3.70	12.02	35.4
	10	10.48	5.54	16.02	38.2
	20	9.12	3.65	12.77	33.1
	60	12.10	5.94	18.04	32.1
20 %	5	19.96	5.01	24.97	29.4
	10	21.89	3.14	25.03	26.1
	20	21.00	3.92	24.92	25.4
	60	29.33	5.12	34.45	20.4

ム革の場合と同様の傾向が見られる。しかし全脂肪量及び結合脂肪量はクロム革に比して一般に低くなっているが、これはタンニン革の鞣製機構が本質的にクロム革と異つて居て、それがマレイン化油の吸着に影響を及ぼすものと考えられる。吸水度は処理濃度20%, 処理時間60分で最低となり、未処理革の吸水度 113%より約28%まで減少させた。

この試験結果から、クロム革及びタンニン革のマレイン化タラ油による加脂が可能であり、吸水度よりマレイン化タラ油加脂が充分クロム革及びタンニン革に耐水性を付与し得ると考えることができる。又その処理条件はいづれの革にあつても高濃度で長時間加脂処理を行うのが望ましい。

b) マレイン化度の影響

次にマレイン化タラ油のマレイン化度の適否を検討するために、Table 1 及び Table 2 に示した 15PMA, 20PMA, 30PMA 及び 40PMA マレイン化タラ油を用い、処理条件は処理濃度20%, 処理時間60分と一定とし、前述と同様にクロム革とタンニン革について加脂試験を行い、更に遊離及び結合脂肪の定量と吸水度の測定を行つて、その結果をクロム革の加脂結果については Table 6, 同じくタンニン革については Table 7 に示した。

クロム革におけるマレイン化油加脂のマレイン化度の影響について、結合脂肪量はマレイン化度が高くなると減少した。そして20PMA マレイン化油加脂によつて、全脂肪量は最高の 34.43%となり、吸水度は最低となり、

20.4% となつた。このことはクロム革加脂に 20 PMA マレイン化油が適していることを示している。

タンニン革におけるマレイン化油加脂のマレイン化度の影響についてはクロム革の場合のようにマレイン化の程度によつて著しい差は認められなかつた、けれども、結合脂肪量はマレイン化が進んだ油ほど減少し、そして15PMA, 20PMA マレイン化タラ油加脂において、全脂肪量は比較的高く、吸水度も減少している。だからクロム革及びタンニン革のマレイン化油加脂におけるマレイン化の適度は比較的低く、タラ油 100に対し15から20の無水マイレン酸を附加合成したものが適していると考えられる。

要 約

脂肪族無水マイレン酸附加物の加脂剤としての利用にあつて、一般の加脂剤には見られない防水効果が期待されるので、前報に引きつゞきマレイン化タラ油を用いてクロム革及びタンニン革の加脂試験を行い、特に加脂と防水効果との関連性を追求した。

処理条件として、処理時間及び濃度を変え、15, 20, 30, 40PMA のマレイン化タラ油を用いて加脂処理を行い、加脂革の全脂肪量及び結合脂肪を測定すると共に更に耐水性についても吸水度を測定して次の結果を得た。

1. 全脂肪量は処理濃度の増加と共に大となり、その傾向はタンニン革よりクロム革の方が著しい。
2. マレイン化度は 20 PMA の場合、全脂肪量は比

Table 5. Effect of Fatliquoring Condition with 20 PMA Maleinated Cod Oil on the Distribution Fat and Amount of Absorbed Water in Vegetable Tanned Leather.

Fatliquoring Condition		Free Fat	Combined Fat	Total Fat	Amount of Absorbed Water
Oil Contents in Fatliquor	Time(min.)				
Untreated Leather		1.26 %	0.05 %	1.31 %	113.1 %
5 %	5	0.36	0.35	0.71	98.2
	10	0.27	1.27	1.54	114.8
	20	0.60	0.16	0.76	114.0
	60	0.24	1.50	1.74	92.1
10 %	5	7.34	1.71	9.05	83.8
	10	7.86	1.42	9.28	72.8
	20	4.51	1.01	5.52	86.3
	60	6.39	1.57	7.96	66.6
20 %	5	16.36	2.97	19.33	44.7
	10	15.74	2.16	17.90	40.3
	20	19.17	2.75	21.92	35.8
	60	19.89	3.58	23.47	28.0

Table 6. Effect of Maleination of Cod Oil on the Fatliquoring in Chrome Tanned Leather.

Maleinated Cod Oil	Free Fat	Combined Fat	Total Fat	Amount of Absorbed Water
15 PMA	25.02 %	5.68 %	30.70 %	27.5 %
20 PMA	29.33	5.12	34.43	20.4
30 PMA	21.09	3.66	24.75	28.2
40 PMA	22.16	2.75	24.91	25.9

Table 7. Effect of Maleination of Cod Oil on the Fatliquoring in Vegetable Tanned Leather.

Maleinated Cod Oil	Free Fat	Combined Fat	Total Fat	Amount of Absorbed Water
15 PMA	18.02 %	4.09 %	22.11 %	29.2 %
20 PMA	19.89	3.58	23.49	28.0
30 PMA	14.99	3.25	18.24	31.1
40 PMA	15.39	2.42	17.81	32.8

較的多く、吸水度は最低であつた。

3. マレイン化油加脂による防水効果を吸水度からみれば、タンニン革の場合は未処理革の113%から約1/4の28%に減少せしめ、クロム革では43%から20%に減少した。

このことからマレイン化油による加脂は革に耐水性を附与するといふうる。

(畜産製造学教室, 昭和36年8月31日受理)

文 献

- 1) 滋野吉広, 小森三郎, 八谷泰造; 特許, 33—9299 (日本)
- 2) 久保知義; 兵庫農大研究報告, 5:7, 1960.
- 3) 沢山智, 伊藤和彦; 兵庫農大研究報告, 3:9, 1957.
- 4) 先本勇吉; 皮技協誌, 2:87, 1956.
- 5) 久保田稷; 革試験方法及び靴用牛革の JIS 解説, 13, 1958.

Résumé

In the former report it was found that maleinated oil had tanning properties. In this paper, it is so expected that the maleinted oil have superior waterproofing ability than ordinary fatliquor, the

fatliquoring effect of maleinated oil on the chrome and vegetable tanned leather was examined.

1. Increasing the oil concentration in fatliquor, the amount of total fat of obtained leather was increased. The fatliquoring effect of the oil was greater on chrome tanned leather than vegetable leather.

2. Using 20 PMA maleinated oil in fatliquoring, it was found that the amount of total fat of treated leather had been higher and the amount of absorbed water had been lower than other grade maleinated oil.

3. The waterproofing effect, that is, the amount of absorbed water was indicated as follows; the value of untreated leather and of treated one was 113% and 28% respectively in vegetable leather and former 43% the later 20% in chrome leather. From these results, it was considered that the fatliquoring by maleinated oil had given the waterproofing properties on chrome and vegetable leather.

(Laboratory of Leather Chemistry).