

示差熱分析法による有機合成なめし剤の なめし効果の測定に関する一考察

宮崎 博^{*}, 大野 幸雄^{**}

1 緒言

化学的に単一の化合物を除き、なめし剤として使用される有機合成品は関税率表 32.03 - 1 に分類される。したがって、これらの物品の分析に際しては構成成分の検討と共に、なめし能力の有無を判定することが要請される場合が多い。これまで、なめし剤のなめし能力の有無の認定には生皮となめし処理した皮の収縮温度 (Shrinkage Temperature) を比較する方法が一般に行われてきている。

この収縮温度と合成なめし剤のなめし能力との関係についてはすでに前田¹⁾が、また、収縮温度に及ぼすなめし処理液の pH の影響についても門坂²⁾の詳細な研究が報告されている。

一方、J. Naghski らは示差熱分析法 (以下、DTA と略称) を利用してなめし皮の熱的变化を研究し、吸熱温度と収縮温度の間には相関関係があることを見出し、革の収縮はコラーゲン蛋白質の水和結晶部分の溶解の現われであり、この熱的变化は DTA により測定が可能であると報告している³⁾。

生皮のなめし処理を別にすれば収縮温度の測定は操作も簡単で、所要時間も比較的短く、かつ測定装置の自作も容易に行えるなどの長所があるが、試験用生皮は一般に市販されていないためその入手には困難を伴う場合が多い現状である。

そこで、著者らは均質で、かつ入手の容易なタンニン分定量用の試薬皮粉 (Hide powder) を用い、DTA による熱的变化を追跡することによって、なめし剤のなめし能力を判定する簡易法を検討し、若干の知見

を得たので報告する。

2 装置及び試料

2・1 装 置

装置は示差熱分析計 8001 型 (理学電機) を使用し、試料容器は石英製マクロ DTA 用試料アンプル、DTA 測定用の標準物質には α -アルミナを用いた。

2・2 試 料

皮粉; タンニン酸測定用試薬皮粉 (E, Merck 社製) なめし剤; 天然なめし剤として、ケブラコエキス、マングローブエキス、ワットルエキス、チェストナットエキスの 4 種を、また、合成なめし剤には Basyntan DLE, Tanigan 3 LN, Tanasol PW, Nopcosant, Hytan SDN の 5 種を使用した。

3 実験方法

3・1 なめし処理法

一夜間水漬した皮粉をろ過し、皮粉を水の切れた状態で予め調製したなめし剤溶液中に入れてなめす。なめし液の調製及びなめし条件はなめし剤の種類、性質により次のように規定した。

(a) 天然なめし剤

天然なめし剤 5 g に水 100ml を加え、スターラーで攪拌した後、吸引ろ過して不溶分を除き、ろ液に水漬した皮粉を一定量添加し、48 時間攪拌しながらなめし処理を行った。なめした皮粉はろ過し過剰のなめし液を分離後水洗して DTA 用試料とした。

(b) 有機合成なめし剤

有機合成なめし剤は構成成分によりなめし条件が異

^{*} 東京税関輸入部分析室 108 東京都港区港南 5-5-30

^{**} 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

なるため、なめし条件が既知のものについてはほぼ同一条件で処理し、不明のものはなめし条件既知の構造のものとは対比するか前田²⁾の研究例を参考にしなめし条件を定めた。各なめし剤に適用した条件は次のとおりである。

() Tanigan 3LN, Basyntan DLE

2%水溶液に水漬皮粉を投入し、約4時間スターラーで攪拌し、ろ過後処理皮粉を水洗して測定用試料とした。

() Tanasol PW, Nopcosant

水漬した皮粉をA液(NaCl 0.5g, なめし剤 2.5g を水 50ml に溶解したもの)に入れ2時間スターラーで攪拌した後1夜間放置する。ついで、ろ過して分離した皮粉をB液(NaCl 0.5g, なめし剤 5g を水 50ml に溶解したもの)に投入し、約5時間スターラーで攪拌した後、ぎ酸 2.5ml を添加し、引き続き 30 分攪拌する。ろ過後水洗して試験用試料とした。

() Hytan SDN

水 100ml に NaCl 8g, 10% H_2SO_4 5ml を加え、液の pH を 0.6 に調製する。この液に皮粉 1g を加え約1時間スターラーで攪拌した後、酢酸ナトリウムの粉末を添加し pH を 3.9 にし、さらに1時間攪拌する。次いで炭酸ナトリウム粉末を加え pH4.4 とし約 30 分攪拌する。Hytan10g を加え (pH4.6) たのち、炭酸ナトリウム粉末を加え pH を 5.0 とし 20 時間攪拌する。このなめし処理液をろ別し分離した皮粉を水洗して試験に供した。

3・2 吸熱温度の測定法

石英製試料アンブルに測定用皮粉を Fig. 1 のようにすきまなく充填し、余分の水滴をふき取った後、次の条件で吸熱温度を測定した。

DTA Reference ; $-Al_2O_3$

Heating rate ; 5 / min.

Temperature Scale ; 10mV.

DTA Sensitivity ; $\pm 25 \mu V$

Temperature range ; Room temp. ~ 100

Atmosphere ; Air

3・3 生皮の収縮温度の測定

生皮の収縮温度は三栄測器 KK 製皮革収縮温度自動測定装置を用い、水浴の加温速度を 3 /min.、生牛

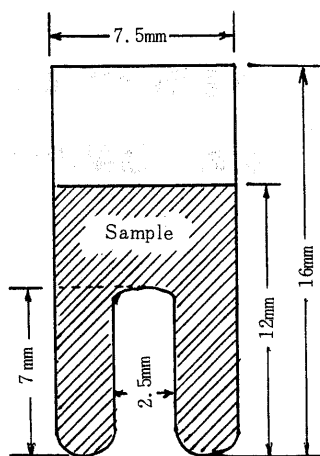


Fig. 1 Profile of hide powder filled in the macro type ampoule

皮 (5 × 50 × 2) を用いて測定した。この場合なめし処理条件はなめし剤により 3・1 に準じた。

4 結果及び考察

4・1 皮粉及びなめし処理皮粉の示差熱曲線

皮粉及びなめし処理した皮粉の示差熱曲線を Fig. 2 ~ Fig. 4 に示した。Fig. 2 により無処理皮粉は 60 近辺に顕著な吸熱ピークを示す。しかし、皮粉を単に水漬した場合にはこの吸熱ピークは明瞭に現れなくなる。この原因は明らかでないが、収縮温度を比較する場合と異なり、DTA でなめし効果の有無を判定する場合には常に無処理皮粉の吸熱ピークを基準にして比較する必要があった。

これに対し、Fig. 3、Fig. 4 に示したなめし処理皮粉の示差熱曲線はなめし剤の種類を問わず常に吸熱ピークを示した。無処理皮粉との温度差は天然なめし剤で 15 ~ 20、合成なめし剤でも 4 ~ 12 と常に高い値を示した。この吸熱ピークの形状はなめし剤の種類によってはやゝブロードに現れる場合もみられるが、いずれの場合も吸熱温度は容易に判別できた。この吸熱ピークの出現は、すでに Naghski らも指摘しているようにコラーゲン蛋白の水和結晶部分の溶融によるものと考えられるが、著者らの測定が測定値に変動を与え易い開放型試料容器を用いているにも拘わらず吸熱ビ

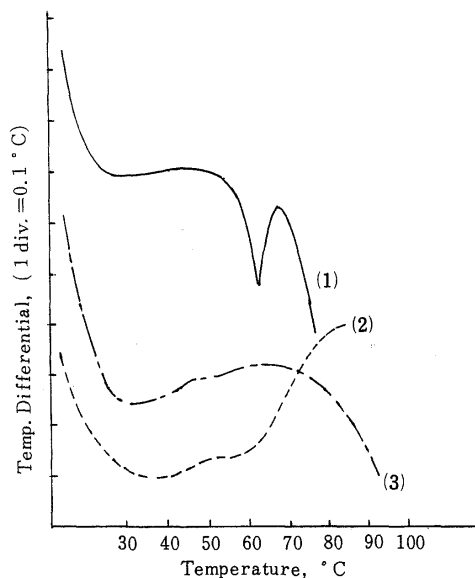


Fig. 2 DTA thermograms for hide powder and water

- (1) Hide powder
- (2) Hide powder immersed in water
- (3) Water

ークを明瞭にとらえられることは非常に特徴的と考えられる。

また、なめし処理皮粉の吸熱ピークの再現性も極めて良好で、例えばケブラコエキ스로処理した皮粉は3回の繰り返し測定でも同一値を示し、Tanigan 3LNでなめした皮粉については6回の測定による変動係数は0.4%であった。このように測定値の再現性が良好なことは皮粉が細く、なめし処理も均一に行えることによるものと考えられる。

4・2 収縮温度と吸熱ピーク温度の比較

皮粉及び生皮を天然、合成なめし剤を用い同一条件で処理したときの吸熱ピーク温度、収縮温度を Table 1 に示した。

天然なめし剤で処理した皮粉については吸熱温度差はいずれも大きく、なめし能力の判定は DTA でも容易である。しかし、合成なめし剤にみられる吸熱温度差は、Tanigan 3LN を除けば4～6 程度で収縮温度差と比較するとかなり小さい値である。これは合成

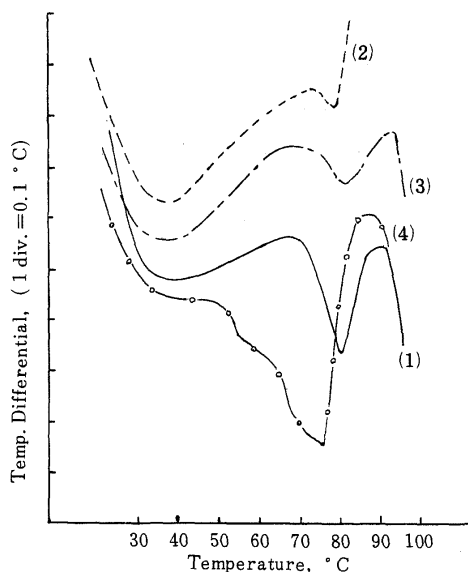


Fig. 3 DTA thermograms for tanned hide powder with vegetable tanning agent

- (1) Quebracho ext.
- (2) Mangrove ext.
- (3) Wattle ext.
- (4) Chestnut ext.

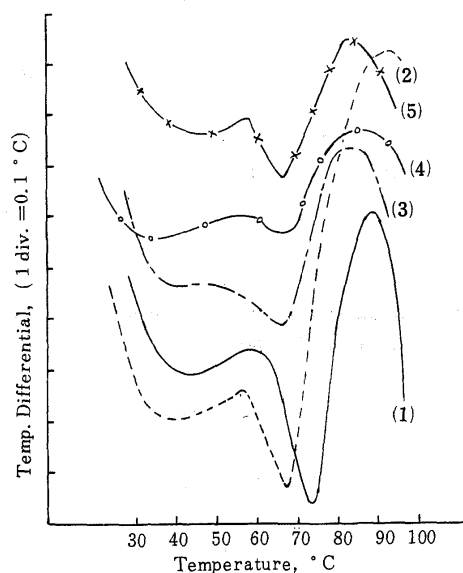


Fig. 4 DTA thermograms for tanned hide powder with synthetic tanning agent

- (1) Tanigan 3LN
- (2) Basyntan DLE
- (3) Nopcosant
- (4) Tanasol PW
- (5) Hytan SDN

Table 1 Data from DTA and Suspension
Shrinkage Temperature Measurements

Tanning* agent	Endothermic peak temperature (°C)		Shrinkage temperature (°C)	
	Untanned hide powder	Tanned hide powder	Untanned hide	Tanned hide
	62			
Quebracho ext.		80	42	53
Mangrove ext.		79	—	—
Wattle ext.		81	42	66
Chestnut ext.		76	42	50
Tanigan 3LN		73.5	42	43(51)**
Basynatan DLE		68	—	—
Nopcosant		66	40~41	65
Tanasol PW		66	40~41	66.5~67
Hytan SDN		66	54	62

* Each tanning process are as same as described in 3・1.

**Raw hide were tanned for 18 hours.

なめし剤の場合，一般には単独ではなめしにくいことと，実験に使用した試薬皮粉は品質の安定化のため僅かにクロム処理をしてあるためそれ自体でもすでに 60

程度の吸熱ピークを示し，結果として温度差の低下につながるものと思われる。したがって，未処理皮粉を使用すれば温度差は大きくなり，判定も天然なめし剤と同様に容易になるものと考ええる。

いずれの場合もなめし処理した皮粉は，吸熱点の温度を上昇させる傾向にあることは収縮温度の変化に対応するものであり，なめし効果の有無の判定に利用可能である。

このように，なめし処理した皮粉と無処理皮粉の吸熱温度には明瞭な差があることが判明した。また，この温度差は同じ条件でなめし処理した生皮の収縮温度差に対応できることを考慮すると，DTA はなめし剤のなめし能力の有無を知るのに利用できるものと考えられる。

しかし，本実験で使用したアンプルは開放型であるため，吸熱ピーク温度を 100 近辺に示すクロム系なめし剤のような場合は，水自体の強い吸熱ピークに妨害される。また，アンプル充填時に水の量が適当でない場合には吸熱ピークが 100 以下であっても吸熱ピークの出現が阻害される傾向も認められた。

文 献

- 1) 前田宏：税関鑑査資料，No. 12，77 (1963)。
- 2) 門坂忠雄：本誌，No. 4，1 (1967)。
- 3) J. Naghski et al. : *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, 61, 64 (1966)。

Some Consideration of Measurement for Tanning Ability of Synthetic Tanning Agent by Differential Thermal Analysis Method

Hiroshi MIYAZAKI* and Yukio OHNO**

* Tokyo Customs Laboratory, 5-5-30, Konan, Minato-ku, Tokyo, 108 Japan

** Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

Differential thermal analysis method was applied to the discrimination of tanning ability of organic synthetic compounds using in the leather industries.

The differences of endothermic temperature between untanned hide powder and tanned hide powder were observed remarkably even in the open cup method.

It was also found that these temperature differences had same tendency with that of shrinkage temperature.

Received Sept. 2, 1978