

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ついて（第2報）

宮 崎 博^{*}, 大 野 幸 雄^{**}

1 緒 言

関税率表 3203 - 1 に分類されるなめし剤の認定には、成分の確認と共になめし能力の有無の判定が必要である。

なめし剤のなめし能力の有無の判定には生皮となめし処理した皮の収縮温度を比較する方法が行われてきている。^{1) 2)}

また、J. Naghski 等は示差熱分析（以下 DTA と略称）を使用して、DTA による吸熱温度と収縮温度との関係を研究し、両者の間に相関々係があることを見出し、なめし能力の判定に利用できることを示唆している。³⁾

著者らは、入手の容易なメルク社製試薬皮粉（Slightly chromated hide powder）を用い、DTA による熱的变化を追跡することによって吸熱温度からなめし剤のなめし能力を判定する方法の可能性を示した。⁴⁾

ここでは、吸熱温度と昇温速度の関係を詳細に検討すると共に、新たに生皮粉を用い各種なめし剤でなめし処理し、その示差熱曲線を測定して、吸熱温度を比較検討したので報告する。

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；タンニン酸測定用皮粉（山崎化学研究所製）
なめし剤；天然なめし剤としてケブラコエキス、ワットルエキス、マングローブエキス、及び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, Basyntan P Liquid, Tanigan 3 LN, Tanasol PW, Nopcosant, Hytan SDN, 及び Tanesco H の7種を使用した。

3 実験方法

3・1 なめし処理法

200ml の三角フラスコに皮粉 1g 及び水 100ml を入れ、スターラーで1時間攪拌後、吸引ろ過した皮粉をなめし用の水漬皮粉とした。この水漬皮粉全量を予め調製したなめし剤溶液中に入れてなめした。

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設定した。なお、なめし時間はケブラコエキス水溶液を用いて1時間、3時間、及び8時間なめした皮粉のそれぞれの吸熱ピークがいずれも同一の吸熱温度を示したことから、他のなめし剤についても一部の合成なめし剤を除き1時間とした。

天然なめし剤のなめし処理は、なめし剤 5g 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、ろ液全量に水漬皮粉を投入しスターラーで1時間攪拌しなめし処理を行った。なめした皮粉は吸引ろ過し、水洗いして DTA 測定用試料とした。

合成なめし剤のなめし処理の場合は、構成々分によりなめし条件が異なるため、各なめし剤に適した条件を選び次のとおりにした。

() Basyntan DLE, Tanigan 3LN

2%水溶液 100ml に水漬皮粉を投入し、スターラー

* 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

で1時間攪拌後ろ過し、処理皮粉を水洗いして DTA 測定用試料とした。

() Basyntan P Liquid

10%水溶液を使用し、()と同様に処理した。

() Relugen GTW

本品は 25%水溶液なので試料 100ml に水漬皮粉を投入し、3時間スクレーパーで攪拌し、ろ過後処理皮粉を水洗いして DTA 測定用試料とした。

() Nopcosant

水漬した皮粉を A 液 (NaCl 0.5g Nopcosant 2.5g を水 50ml に溶解した溶液) に入れ、1時間スターラーで攪拌後ろ過した。さらに分離した皮粉を B 液 (NaCl 0.5g Nopcosant 4g を水 50ml に溶解した溶液) に投入し、1時間スターラーで攪拌した。次いでぎ酸 2ml を加え 30 分攪拌後、炭酸ナトリウムを加えて液の pH を 2 にし、引き続き 1 時間攪拌した。ろ過後水洗したものを測定用試料とした。

() Tanasol PW

水漬した皮粉を A 液 (NaCl 0.5g Tanasol PW 2.5g を水 50ml に溶解した溶液) に入れ、1時間攪拌後ろ過し、分離した皮粉を B 液 (NaCl 0.5g Tanasol PW 5g を水 50ml に溶解した溶液) に投入して 5 時間攪拌した。次いでぎ酸 2.5ml を加え 1 時間攪拌し、ろ過後水洗して測定用試料とした。

() Hytan SDW

塩化ナトリウム 8g を 0.5%硫酸水溶液 100ml に溶解し (pH0.8)、これに皮粉 1g を投入し 1 時間攪拌した。これに液の pH が 4 になるまで酢酸ナトリウムを加え 1 時間攪拌した。次に炭酸ナトリウムを加え pH を 4.5 に調節し 1 時間攪拌した。これに Hytan SDN 5g を加え 30 分攪拌後、さらに Hytan SDN を 5g 加え 1 時間攪拌後ろ過し、分離した皮粉を水洗し測定用試料とした。

() Tanesco H

本品は塩基性硫酸クロムと有機合成なめし剤の混合物であり、有機物のなめし能力の有無を知るため、試料と予め抽出分離した有機物を用い次のようになめし処理をした。

水漬皮粉を 10%試料水溶液 100ml 及び抽出した有機物の 10%水溶液 100ml にそれぞれ添加し、前者は 2 時間、後者は 2.5 時間攪拌後ろ過分離水洗して測定用試料とした。

3・2 吸熱温度の測定条件

水漬皮粉及びなめし処理皮粉は Fig. 1 に示すような石英製試料アンプルに隙間なく充填し、過剰の付着水をふきとり次の条件で吸熱温度を測定した。

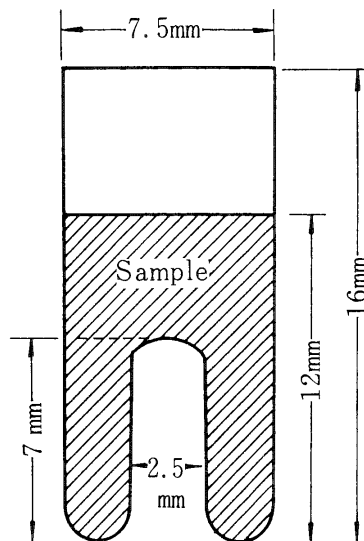


Fig. 1 Profil of hide powder filled in the macro type ampoul

Heating rate: 3 /min.

Temperature scale: 10mv

DTA sensitivity: $\pm 25\mu v$

Temperature range: Room temp. ~ 100

Atmosphere: Air

4 結果及び考察

4・1 皮粉及び水漬皮粉の示差熱曲線と昇温速度

皮粉と水漬皮粉の示差熱曲線を Fig. 2 に示す。生皮粉は 60 近辺に僅かにブロードな吸熱ピークがあるが明瞭でない。これに対し、水漬皮粉では 61 に明瞭な吸熱ピークを示す。この吸熱温度は水漬時間の長短に関係なく一定であったので、以後の実験では水漬は 1 時間とした。また、昇温速度の変化による吸熱温度の変化は Fig. 3 のようで、昇温速度が大きい程吸熱温度は上昇する傾向が見られた。

これは昇温速度が大きいと皮粉の熱に対する対応が

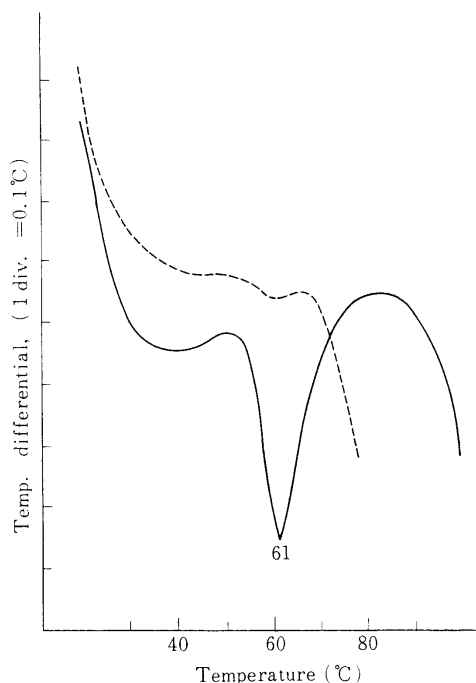


Fig. 2 DTA thermograms for hide powder

----- : Hide powder
 ——— : Hide powder immersed in water

遅くなり、吸熱温度が上がるによるものと考えられる。この4つの吸熱ピークはいずれも明瞭であるが、特に昇温速度が3 °C/min.の場合が最もシャープであり、再現性も極めて良好であった。したがって、以後の測定はこの条件で行った。

4・2 なめし処理皮粉の吸熱温度

天然なめし剤で処理した皮粉の示差熱曲線を Fig.4 に示した。いずれもシャープな吸熱ピークを示し、単に水漬した皮粉との吸熱温度差が明瞭に区別できた。再現性も良好であるので、これらの吸熱温度差からなめし剤のなめし能力の有無が容易に判定できた。

合成なめし剤で処理した皮粉の示差熱曲線を Fig.5 及び Fig.6 に示した。Fig.5 の示差熱曲線は天然なめ

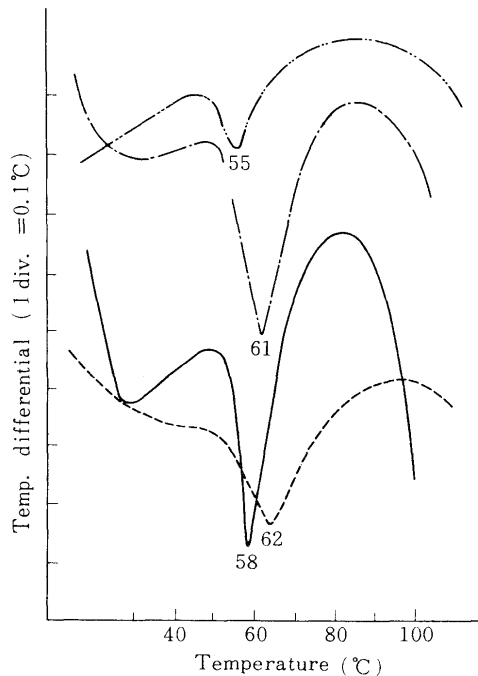


Fig. 3 DTA thermograms for hide powder immersed in water

——— : Heating rate 1 °C/min.
 ——— : " 3 °C/min.
 ——— : " 5 °C/min.
 ----- : " 10 °C/min.

し剤で処理した場合と同様に吸熱ピークは明瞭且つシャープで、水漬皮粉との温度差も14 ° ~ 19 ° と大きく再現性も良好であるので、なめし能力の有無の判定が容易である。

これに較べて Fig.6 に示した示差熱曲線は明瞭ではあるが、Fig.4, Fig.5 に比してシャープ性が僅かに劣っており、水漬皮粉との温度差も小さく、Hytan SDN の場合には水漬皮粉の吸熱温度より低くなっている。Tanasol PW, Hytan SDN の場合は再現性も悪く、これらの結果からはこの2者のなめし能力の有無は判定し難い。Nopcosant の場合は水漬皮粉との温度差は小

にはその効果が現れ難いが、僅かながらクロムなめし処理してあるようなメルクの皮粉を使った場合にはその効果が顕著になることによるものと考えられる。

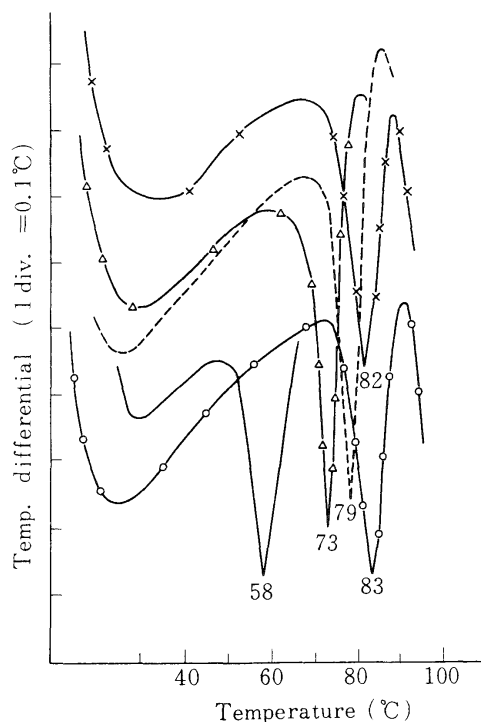


Fig. 4 DTA thermograms for tanned hide powder with tanning substances

- : Tanned hide powder with Quebracho ext.
- ×— : " " " " Wattle ext.
- : " " " " Mangrove ext.
- △— : " " " " Chestnut ext.
- : Hide powder immersed in water

さいが吸熱温度は上昇しており再現性もあるのでなめし能力の有無は判定できる。

メルク社製の皮粉を使用した場合は Fig.7 に示すようにこれら3種の合成なめし剤でなめした皮粉の吸熱ピークはシャープ性については劣るが、吸熱温度はなめし処理をしていない皮粉のそれよりも高く温度差も確認できた⁴⁾。

このように吸熱温度差からなめし能力の有無の判定が困難になっている原因としては、これら3種のなめし剤が再なめし剤であるため、生の皮粉をなめす場合

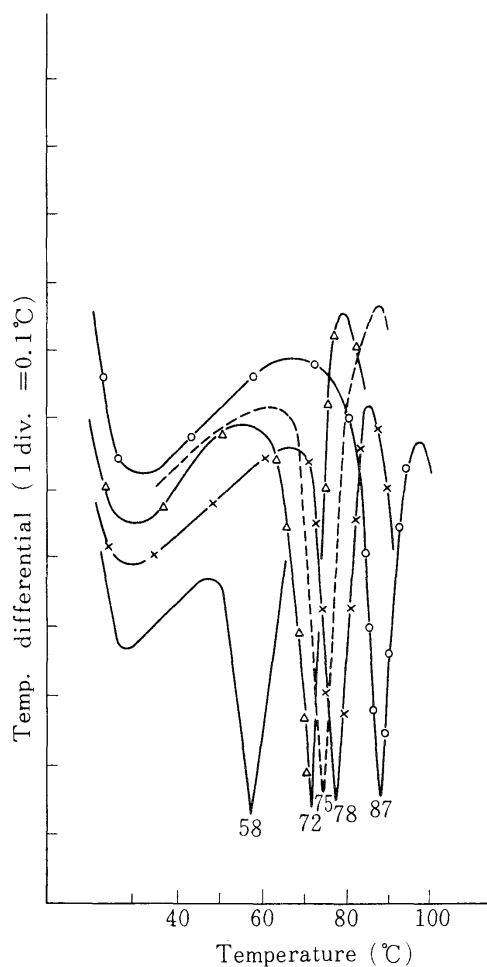


Fig. 5 DTA thermograms for tanned hide powder with synthetic tanning substances

- : Tanned hide powder with Relugan GTW
- ×— : " " " " Tanigan 3 LN
- : " " " " Basyntan P Liquid
- △— : " " " " Basyntan DLE
- : Hide powder immersed in water

TanESCO H 及び TanESCO H より抽出した有機物でなめした皮粉の示差熱曲線を Fig.8 に示す。両者の吸熱

ピークはいずれもシャープで吸熱温度は水漬皮粉のそれより高く、温度差も大きい。したがって、両者共なめし作用をもっていることが確認できた。

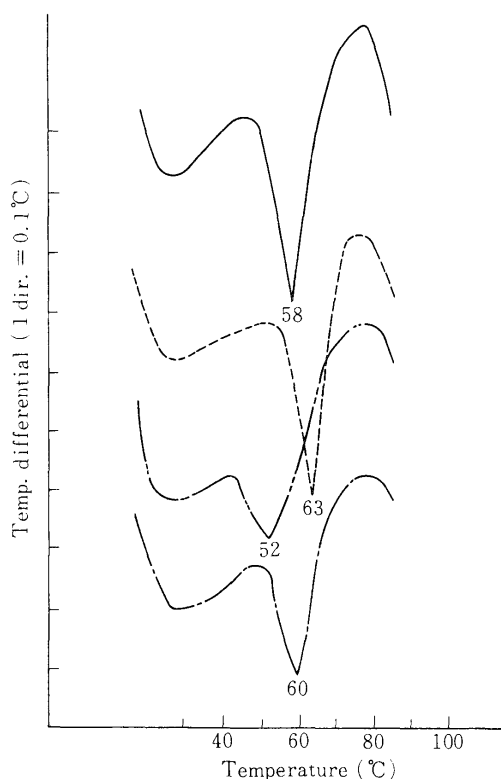


Fig. 6 DTA thermograms for tanned hide powder with synthetic retanning substances

..... : Tanned hide powder with Nopcosant
 - - - - - : " " " " Tanasol PW
 - . - . - : " " " " Hytan SDN
 ——— : Hide powder immersed in water

4・3 吸熱ピーク温度と収縮温度の比較

生皮粉（以下A皮粉と称する）及び僅かにクロム処理した皮粉（以下B皮粉と略称する）を用いて測定した吸熱ピーク温度と収縮温度を Table 1 に示した。

なめし処理したB皮粉の吸熱ピーク温度差は、なめし処理した生皮の収縮温度差に対応している。A皮粉の場合もその吸熱ピーク温度差はTanasol PW Hytan

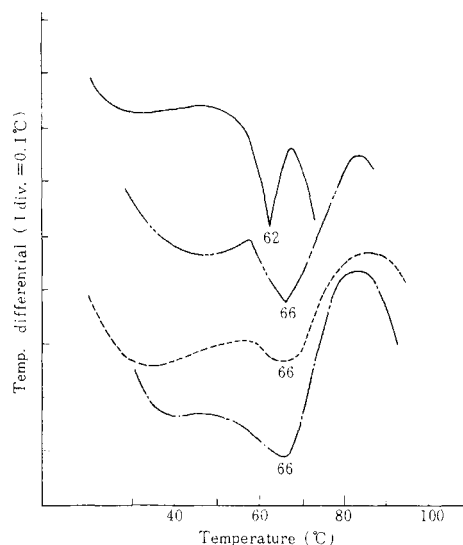


Fig. 7 DTA thermograms for tanned hide powder with synthetic tanning substances
Slightly chromated hide powders (Merck Co) are used

——— : Tanned hide powder with Nopcosant
 : " " " " Tanasol PW
 - . - . - : " " " " Hytan SDN
 ——— : Hide powder immersed in water

SDN の2種の合成なめし剤でなめした場合を除いては収縮温度差に対応している。Tanasol PW, Hytan SDN については4・2で考察したが、このような合成なめし剤のなめし能力をDTAで検討する場合は2種類の皮粉を用いて測定すれば好結果が得られるものと考えられる。

Tanescos H から抽出した有機物でなめした場合に、

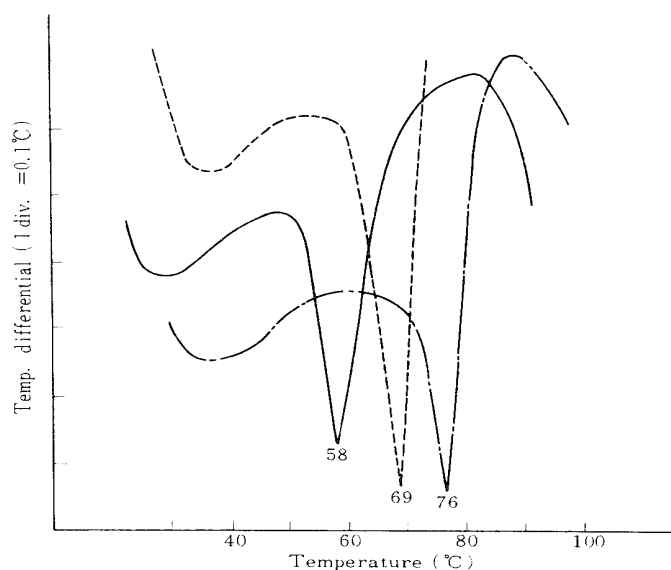


Fig. 8 DTA thermograms for tanned hide powder with Tanesco H and organic matter extracted from Tanesco H

— — —: Tanned hide powder with Tanesco H
: " " " " organic matter
 extracted from Tanesco H
 —————: Hide powder immersed in water

Table 1 Data from DTA and suspension shrinkage temperature measurements

Tanning substances	Endothermic peak temperature (°C)		Shrinkage temperature (°C)	
	Hide [A]*	powder [B]**	Untanned hide ⁴⁾	Tanned hide ⁴⁾
Untanned	58	62		
Quebracho ext.	83	80	42	53
Wattle ext.	82	81	42	66
Mangrove ext.	79	79		
Chestnut ext.	73	76	42	50
Relugan GTW	87			
Tanigan 3 LN	78	73.5	42	43(51) ⁴⁾
Basyntan P Liquid	75			
Basyntan DLE	72	68		
Nopcosant	63	66	40~41	65
Tanasol PW	60	66	40~41	66.5~67
Hytan SDN	52	66	54	62
Tanesco H sample	76		46~47	58~59
Solvent extracted orgnic matter	69		46~47	47~49

* Non treated hide powder (Yamazaki Laboratory)

** Slightly chromatated hide powder (Merck & Co, Inc.,)

生皮の収縮温度測定法ではなめし能力の有無の判定が困難であったが, DTA では比較的簡単に判定することができ, 本法の有用性が実証できた。

なお, 使用する皮粉を B 皮粉から A 皮粉にかえたことによって水漬及びなめし処理時間が大幅に短縮され省力化に寄与できた。また, 吸熱ピークもよりシャ-

ープとなるため吸熱ピーク温度の読み取りが明瞭になったことも改善の一つであった。

終わりに, 本研究を行うにあたり何かと御協力をいただいた東京税関輸入部笠原正道統括分析官をはじめ分析室の皆様感謝いたします。

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.: Journal of the American Leather Chemists Association, 61 No. 2, 64 (1966).
- 4) 宮崎博, 大野幸雄: 本誌, No. 19, 99 (1978).

Study on the Measurement for Tanning Ability of Synthetic Tanning Substances by Differential Thermal Analysis Method ()

Hiroshi MIYAZAKI*, Yukio OHNO**

* Tokyo Customs Laboratory,
5 - 5 - 30, Konan Minatoku, Tokyo, Japan.

** Central Customs Laboratory,
Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 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 raw hide powder and its tanned raw 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 except retanning substances.

However, discrimination of tanning ability for retanning substances can be obtained using slightly chromated hide powder.

DTA thermograms of tanned raw hide powder were shapper than that of tanned slightly chromated hide powder.

- Recieved Sept. 5, 1979 -