

## 報文

## 合成なめし剤の熱収縮湿度に及ぼす影響 - ナフタリンスルホン酸型およびフェノ - ルスルホン酸型なめし剤 -

門 坂 忠 雄

ナフタリンスルホン酸型およびフェノ - ルスルホン酸型なめし剤の pH を種々に調整した溶液でなめした皮の収縮温度を生皮のそれと比較した。収縮温度は pH により大きく変化する。なめし剤の皮粉に対する固定タンニン量が大きくなれば、収縮温度は高くなるという関係がある。

## 1 緒 言

なめしは皮から革を製する過程をいうが、一般に生皮に対し耐熱性、微生物作用に対する抵抗性および容易に生皮の状態に戻らなくなる特性を与える。久保田<sup>1)</sup>はなめしにより起る反応を次の3つに分けている。<sup>1)</sup>収着反応<sup>2)</sup>橋かけ反応<sup>3)</sup>充てん反応。収着反応はなめし剤がコラ - ゲン分子間の反応基あるいは極性基(カルボキシル基, フェノ - ル - OH, イミダゾ - ル, アミノ基等)に収着する反応である。橋かけ反応はコラ - ゲン分子間に橋かけが形成することで、1本1本のコラ - ゲン分子の反応基と他の分子の反応基との間に橋かけができることを意味する。充てん反応はコラ - ゲン分子間に、あるいは繊維間になめし剤の凝集粒子が充てんする反応である。

動物皮を水中で加熱していくと、ある温度で急激に収縮し始める。この温度を収縮温度(Ts)という。皮を熱していくと熱運動が激しくなる結果、コラ - ゲン分子の分子内凝集力が分子間の結合力よりも大きくなり、収縮を起すようになる。なめし革では通常生皮に比し収縮温度は高くなる。しかし使用したなめし剤の種類により、上昇の程度は異なり<sup>2),3)</sup>、はなはだしいのは油なめし革のように降下を示す場合もある。とにかく多くのなめし剤が収縮温度を高めるのは、コラ - ゲンのもとからある橋かけ結合を強化することにより、あるいは更に橋かけ結合を増加させることにより分子間の凝集力を増加させる結果である<sup>4)</sup>。収縮温度はなめし剤の他、皮革を酸、アルカリおよび種々の塩類で処理しても変化する。<sup>5)6)7)</sup>

一般に皮なめし(前なめし Pretannage および後なめし Retannage を含む)に使用される製品には種類があるが、これが関税率表 3201 の合成なめし剤の項

に分類されるか、どうかを判定する手段として収縮温度を取り上げ - 前記なめし反応の一つである橋かけ反応の尺度であるが - この収縮温度測定が有効な方法であるかを一連の実験により検討してみようと思う。先ず第1報として本報ではナフタリンスルホン酸型およびフェノ - ルスルホン酸型なめし剤について報告する。

## 2 実 験

## 2.1 なめし剤

なめし剤は Table 1 に掲げた Rohm and Haas Co. 製の5製品を用いた。Table 1 は同社の説明書<sup>8)</sup>から抜き出したデータである。

## 2.2 生皮

小牛の塩乾皮を通常の方法で水漬、石灰漬、酵解をし、よく水洗した皮を用いた。皮を収縮温度測定に適した 60×8mm 位の大きさに切断し、この切片について各種処理を施した。

## 2.3 皮の処理

pH 調整水処理および硫酸ナトリウム溶液処理はそれぞれ皮切片を pH を調整した水又は pH 調整した 10%硫酸ナトリウム溶液に入れ、24 時間連続攪拌浸漬した。

なめし処理は皮の切片を pH 調整 5%なめし剤水溶液と共に 24 時間連続攪拌浸漬した。皮の量はなめし液 100ml に対して 3g の割合である。なお pH 調整はすべて硫酸と水酸化ナトリウム溶液でもって行なった。

塩化アンモニウムと Oropon FS (Rohm and Haas Co.製) を使用した。

Table 1 Synthetic Tannin Substances

Type	Classification	Product	Material Form	# Tans	# Total Solids	# Non-Tans	# Purity	Degree of Tannage (Applied)	Tan Sol./Tans	pH
Naphthol-sulfonic Acid Type	Auxiliary	Oxetan-04	Spray	72	85	23	74	20	2.1	4
	Neutral	Oxetan-07	Spray	18	68	50	48	28	3.2	1.8
	Auxiliary	Oxetan-08	Spray	18	65	54	75	25	3.3	1.7
Phenolsulfonic Acid Type	Industrial use	Oxetan-H-72	Spray	20	68	41	57	33	1.8	3.8
	Neutral	Oxetan-07	Spray	18	68	50	48	28	3.2	1.8
	Industrial use	Oxetan-07	Liquid	21	65	38	52	38	1.1	3.3

- (a) Tans ; Determine by the ALCA official method (Hide powder using the shake method)
- (b) Non - Tans ; Total solids minus tans.
- (c) Purity ; Tans divided by total solids expressed as a percentage.
- (d) Degree of Tannage ; Fixed tan divided hide substance.

2.4 収縮温度測定

各種処理した皮を軽く水洗して直ちに測定を行なった。測定装置は Fig.1 の装置<sup>9)</sup>を用い、熱媒体として水を用いた。

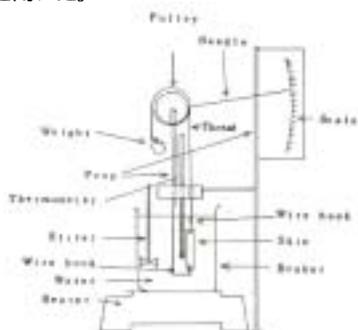


Fig.1 Shrinkage meter

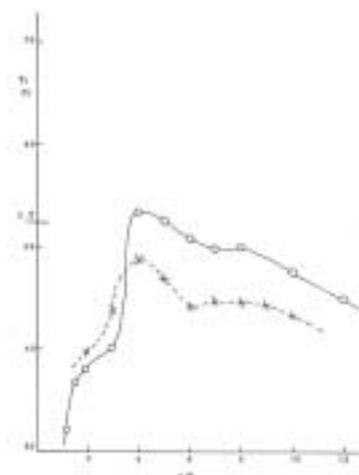


Fig.2 Shrinkage temperature of skin treated at various pH values with water or sodium sulfate solution. U.T. Ts of untreated skin  
 water - - x - - - x - - sodium sulfate solution

3 結果および考察

Fig.2 の実線は pH 調整水で前もって処理した皮の収縮温度と pH との関係を表わしたものである。pH4 ~ 10 では大きな変化を示さないが、4 以下で急激な降下を見せている。これはこの範囲で構造的分解が起っていることを意味する。

コラ - ゲン分子間の結合は塩結合と水素結合よりなっている。塩結合は pH の変化により次のように変化する。

pH	結合の種類	結合の状態
10 ~ 4	塩結合	強固
4 ~ 3	水素結合	弱固
3 ~ 0	水素結合	破壊

この変化は pH 2 ~ 13 の間で起る。Fig.2 の結果は、このことから説明すれば 4 ~ 10 のゆるやかな変化は塩結合の影響であり、より酸性又はアルカリ性領域の急激な変化は主に水素結合の破壊によるものと考えられる。

ナフタリンスルホン酸型およびフェノ - ルスルホン酸型なめし剤には硫酸ナトリウムや硫酸水素ナトリウムのような塩類を含んでいることが多いので、その影響について調べた。10%硫酸ナトリウム溶液で処理した皮の収縮温度と pH との関係を図 2 の破線で表した。pH 調整水処理皮よりも pH3 以下ではわずかに高く、

pH4 以上では約 5 程低い。Theis 等<sup>7)</sup>は pH5.5 の食塩溶液で実験を行い、食塩濃度 1.6Mo l 以下では約 5 内外降下し、2Mo l 以上では逆に 4~5 上昇すると報告している。硫酸ナトリウムも食塩と同じように働くと考えられるが、Fig.2 の実験で使用した硫酸ナトリウムの濃度は 10% で、未だ濃度が低いためわずかな降下にとどまったのであろう。従って硫酸ナトリウムがなめし剤中に少量混合されていても、収縮温度は pH5 以下ではほとんど影響されないと推定される。

Fig.3~5 は 3 種のナフタリンスルホン酸型なめし剤でなめした皮の収縮温度となめし液の pH との関係を表したものである。Orotan SN, PC および AD とともに pH2~3 で最高の収縮温度を示し、生皮より 7~10 上昇する。pH4 以上では生皮より低い温度を示し、三者ともほぼ同じ様な傾向を示す。このことからなめし剤が橋かけ結合に寄与するのは pH4 以下であり、5 以上では返って既にある分子間結合を切断あるいは弱めることが判る。

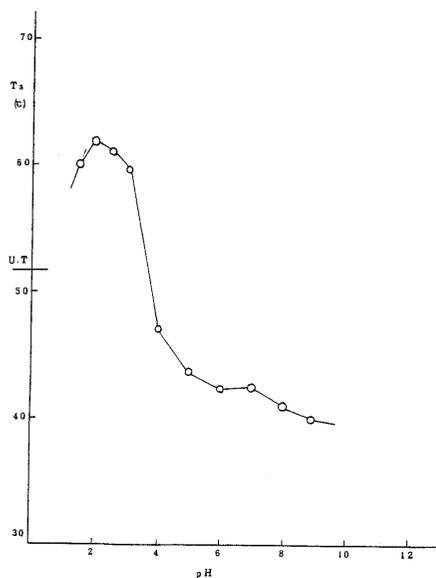


Fig.3. Shrinkage temperature of skin tanned at various pH values with OROTAN SN.  
U.T. Ts of untreated skin

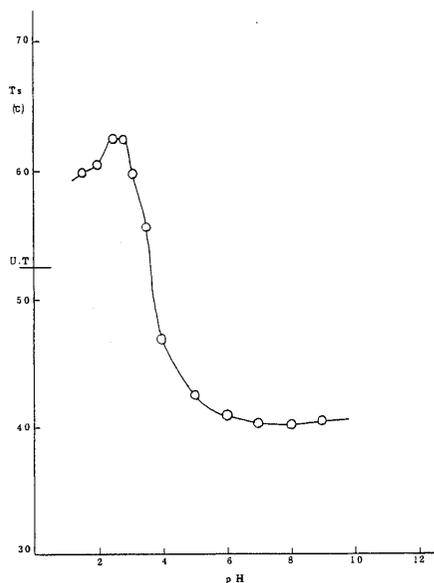


Fig.5. Shrinkage temperature (Ts) of skin Tanned at various pH values with OROTAN AD.  
U.T. Ts of untreated skin



Fig.4. Shrinkage temperature of skin tanned at various pH values with OROTAN PC  
U.T. Ts of untreated skin

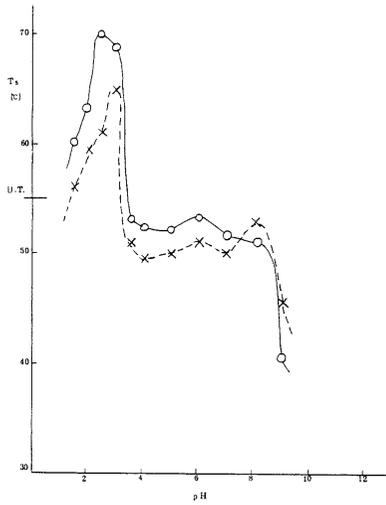


Fig.6. Shrinkage temperature ( $T_s$ ) of skin tanned at various pH values with OROTAN H - 75

U.T.  $T_s$  of untreated skin

x - - - - x - - - - tanned 6 hours tanned 24 hours

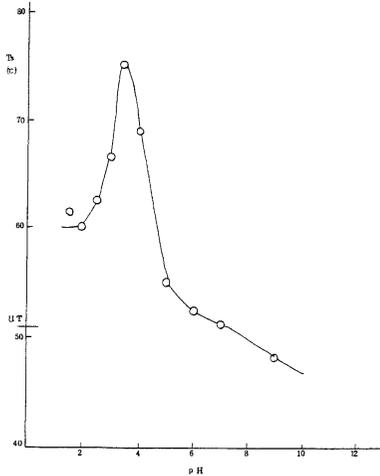


Fig.7. Shrinkage temperature ( $T_s$ ) of skin tanned at various pH values with OROTAN TV.

U.T.  $T_s$  of untreated skin

Fig. 6, 7 はフェノ - ルスルホン酸型なめし剤によるデータを図示した。Fig. 6 の破線はなめし時間が 6 時間、実線は 24 時間の場合の収縮温度である。6 時間ではなめし作用が完全でなく、pH の高い所でもあるい

は低い所においても中途半端な値をとっている。6 時間ではなめし時間が短か過ぎることを示している。

収縮温度上昇は最適 pH において Orotan H - 75 では約 15 , Orotan TV では約 24 である。この場合の最適 pH には少しずれがある。フェノ - ルスルホン酸型なめし剤におけるコラ - ゲンと結合可能な基はメチロ - ル基, フェノ - ル - OH およびスルホン基の三種があるので、この最適 pH のずれは主にいずれの基が結合に関与するかという相違によるものと推定できる。また Orotan H - 75 と TV の収縮温度の差はなめし剤の分子量とか、スルホン基の数にも大きな関係があるのであろう。

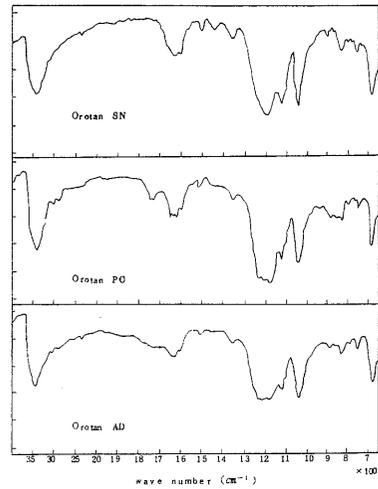


Fig.8. Infrared absorption spectra of naphthalene type syntan. (KBr Wafer)

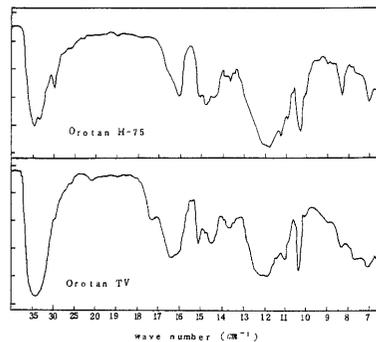


Fig.9. Infrared absorption spectra of phenolic type syntan.

Orotan H - 75 KBr Wafer

Orotan TV Between Salts

## 報 文 ; 門 坂

Fig.8, 9 はそれぞれナフタリンスルホン酸型なめし剤とフェノールスルホン酸型なめし剤の赤外吸収スペクトルである。Orotan SN, PC および AD は三者ともほとんど同じようなスペクトルを示す。Orotan TV は濃厚水溶液であり、直接食塩板に挟んでとったため水の吸収が出ている。

以上の結果より次のことが言える。

収縮温度はなめし液の pH により大きく変化し、収縮温度の最高値に近い値を与える pH の範囲は狭い。このことは収縮温度を測定するに当って特に pH について考慮する必要があることを示唆する。Table 1 に示されている Degree of Tannage の値が大きくなれば収縮温度は高くなるという関係が見出される。

ナフタリンスルホン酸型なめし剤として市販されているものには皮なめしの助剤としてあるいは漂白剤として使用されるものが多く、このようなものもなめし剤と考えて税表上のなめし剤に分類するか否かという点には問題が残る。また本型なめし剤はナフタリンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物の塩であるが、これと同構造のものが皮革工業で用いられる他、他の分野で界面活性剤、均染剤あるいは分散剤等として使用されているので、これらのものとの判別は実験的に困難であると思われるが、今後これらについても更に検討を加えたい。

おわりに、本研究のための試料を提供していただいた三洋貿易株式会社に感謝します。

## 文 献

- 1) 久保田穰, 高分子, 15,382(1966).
- 2) J.H.Bowes, "Progress in Leather Science", Vol. 2, P.416(1947).
- 3) R.B.Hobbs, J.Am.Leather Chemists'Assoc., 35,272(1940).
- 4) K.H.Gustavson, J.Intern.Soc.Leather Trades'Chemists, 31,181(1947)
- 5) A.Kuntzel, "Stiasny - Festschrift", P.191(1937).
- 6) E.R.Theis, J.Am., Leather Chemists'Assoc., 37,499(1942).
- 7) E.R.Theis, R.G.Steinhardt, ibid., 37 433(1942).
- 8) Rohm and Haas Co.Export Department Technical Bulletin "Orotan Synthetic Tanning Agents, Their Classification and Uses"(1962).
- 9) 前田宏, 税関鑑査資料, No.12,77(1963)

### Influence of Synthetic Tannin Substances on Shrinkage Temperature Naphthalenesulfonic Acid Type and Phenolsulfonic Acid Type Tannin Substances

The shrinkage temperature of skin tanned with solutions of naphthalenesulfonic acid type and phenolsulfonic acid type tannin substances which are adjusted to various pH values is compared with that of untanned skin. The shrinkage temperature changes greatly according to pH value of tanning. The maximum value of shrinkage temperature increases with the increasing in degree of tannage (fixed tan divided by hide substance).

TADAO KADOSAKA

Osaka Customs Laboratory

(4 - 55, Sanjo - dori, Minato - Ku, Osaka city)

(Received Feb.1, 1967)