

衣料用高機能鹿革の開発（第1報）

城山二郎^{*1)}、小川里恵^{*2)}、南田正紀^{*1)}、松澤一幸^{*1)}

Development of the Higher Functional Deer Leather used for Clothing (The First Report)

SHIROYAMA Jirou^{*1)}, OGAWA Rie^{*2)}, MINAMIDA Masanori^{*1)} and MATUZAWA Kazuyuki^{*1)}

In order to utilize the deer leather as clothing, it was produced with the combination tannage was cut in 0.5mm and 1.1mm thickness from the grain. The deer leather with different thickness was examined on physical properties. pretanning agent was aluminium, zirconium and glutaraldehyde, and retanning agent was synthetic tannin.

The Ts of the deer leathers tanned with aluminium, zirconium and glutaraldehyde was 80.2, 88.9 and 84.7, respectively.

The water vapor transmission rate of the deer leathers tanned with aluminium, zirconium and glutaraldehyde was 20, 18 and 18mg/cm²/hr, respectively.

The tensile and tear strength of the deer leather was cut 1.1mm thickness was three times or more excellent as much as 0.5mm thickness.

The deer leather of between 0.5mm and 1.1mm from the grain was excellent in physical properties, can be used for cloths.

1. 緒言

動物皮に、一般に使用できる機械的性質や化学的安定性等を持たせるため、「鞣」という化学的及び物理的処理が行なわれてきた。その中で化学的処理に使用される鞣剤は革の性状に大きく影響することから、これまで多種の鞣剤が開発され、用途に合わせてクロム、チタンなどの無機系、タンニン系及びアルデヒド類等が使用されてきた。その中でクロム塩（塩基性硫酸クロム等）は、コスト、革の性状などの面で優れており、皮革鞣剤として広く使用されている。しかし、革中の三価クロムの一部は焼却時に酸化されて六価クロムに変換するなど環境へ及ぼす影響が危惧されていることから、環境負荷の低減を図り、環境対応革（エコレザー）を製造できる環境と人にやさしい鞣処方の開発が求められている。^{1,2)}

当センターでは平成 16,17 年度地域新生コンソーシアム研究開発事業「新規複合なめし処理技術による鹿革製品の開発」により、環境と人体にやさしい鞣処方を検討し、重金属を使用しない銀付き鹿革の鞣処方を報告している。今回はさらに鹿革の用途を広げるため、軽量すなわち薄層革について物性試験等から調査し、衣料用革への可能性を検討した。^{3,4)}

2. 実験方法

2.1 原料皮

ニュージーランドにおいて養鹿され、現地でピクル漬けにした鹿皮を使用した。

2.2 試薬

アルミニウム鞣剤：BASF 社製のルタン BN を使用した。
ジルコニウム鞣剤：Clariant 社製のタンフィックス SZS を使用した。
グルタルアルデヒド鞣剤：BASF 社製のレルガン GT-50 を使用した。
合成タンニン：TH ベーメ社製のタンニット STP を使用した。
加脂剤：TH ベーメ社製のクタポール 3450 及びクタポール ELS を使用した。

2.3 銀付き鹿革の調整

一次鞣にアルミニウム鞣剤(10%)、ジルコニウム鞣剤(10%)及びグルタルアルデヒド鞣剤(8%)を使用し、二次鞣剤(合成タンニン)6、12、18%を添加した計9種類の革を調整した。各革に用いた試料名及び試薬添加量を Table 1 に示す。なお、実験の鞣ドラムには、DOSE 社製(VGI 100 ×

*1)食品・毛皮革技術チーム *2)食品・毛皮革技術チーム(現：奈良県環境政策課)

W40cm,15rpm)を使用した。

Table 1 Tanning agents of the pretanning and the retanning

Sample name	Pretanning	Retanning
Al-1	10% Aluminium	6% Syntan
Al-2	10% Aluminium	12% Syntan
Al-3	10% Aluminium	18% Syntan
Zr-1	10% Zirconium Sulfate	6% Syntan
Zr-2	10% Zirconium Sulfate	12% Syntan
Zr-3	10% Zirconium Sulfate	18% Syntan
Gl-1	8% Glutaraldehyde	6% Syntan
Gl-2	8% Glutaraldehyde	12% Syntan
Gl-3	8% Glutaraldehyde	18% Syntan

The percentages of chemicals are calculated on the basis of specimen weight.

2.3.1 アルミニウム系銀付き鹿革の調整

原料皮 6 枚を Table 2 に示した処方で行った後、二次鞣剤の添加量ごとに 2 枚の革を作製した。

2.3.2 ジルコニウム系銀付き鹿革の調整

原料皮 6 枚を Table2 に示した処方で行った後、Table3 に示した工程を行って革を作製した。なお、二次鞣剤の添加量ごとに 2 枚の革を作製した。

2.3.3 グルタルアルデヒド系銀付き鹿革の調整

原料皮 6 枚を Table2 に示した処方で行った後、Table4 に示した工程を行って革を作製した。なお、二次鞣剤の添加量ごとに 2 枚の革を作製した。

2.4 試験革の分割

2.3 で鞣した革を半裁革とし、左部(L)を銀面より 1.1mm 厚に、右部(R)を 0.5mm 厚に剥いて試験革とした。

2.5 物理的性質の測定

試験革の厚さ、引張強さ、引裂き強さ及び液中熱収縮温度(Ts)は JIS K6550 に準じて測定した。また、引張り線形性(LT)、曲げ剛性(B)及び圧縮仕事量(WC)は KES FB システムにより測定した。⁵⁾

Table 2 The tanning process of full grain deer leather by aluminium

Washing			
100%	Water		
15%	Sodium Chloride		15min
1%	Sodium Chlorite		30min
1.5%	Sodium Bisulfite		30min
0.5%	Sodium Carbonate		30min
2%	Sodium Hydrogen Carbonate		30min
300%	Water		
15%	Sodium Chloride		15min
Pickling			
60%	Water		
8%	Sodium Chloride		60min
1.5%	Formic Acid		60min
			12hr
Aging			
Pretanning			
10%	Rutan BN		60min
0.5%	Sodium Formate		30min
2%	Sodium Hydrogen Carbonate		3hr
Washing			
300%	Water		10min
Neutralization			
80%	Water		
1%	Tannit KNS		15min
2%	Sodium Acetate		60min
Washing			
300%	Water		15min
Retanning			
80%	Water		
6~18%	Tannit STP		40min
1.5%	Sodium Acetate		20min
1%	Sodium Hydrogen Carbonate		3hr
			12hr
Aging			
Washing			
300%	Water		15min
Fatliquoring			
80%	Water		
3%	Cutapol 3450		15min
2%	Cutapol ELS		30min
1%	Formic Acid		15min

The percentages of chemicals are calculated on the basis of specimen weight.

Table 3 The tanning process of full grain deer leather by zirconium

Pretanning	10%	Zirconium Sulfate	
	1%	Acetic Acid	15min
	2%	Kutapo-ru345	2hr
	2.5%	Sodium Carbonate	90min
Aging			12hr
Neutralization	80%	Water	
	1%	Tannit KNS	15min
	1.5%	Sodium Carbonate	60min
Washing	300%	Water	15min
Retanning	80%	Water	
	6 ~ 18%	Tannit STP	40min
	1.5%	Sodium Acetate	20min
	1%	Sodium Hydrogen Carbonate	3hr
Aging			12hr
Washing	300%	Water	15min
Fatliquoring	80%	Water	
	3%	Cutapol 3450	15min
	2%	Cutapol ELS	30min
	1%	Formic Acid	15min

The percentages of chemicals are calculated on the basis of specimen weight.

Table 4 The tanning process of full grain deer leather by glutaraldehyde

Pretannage	8%	Glutaraldehyde	60min
	2%	Sodium Acetate	30min
	2%	Sodium Hydrogen Carbonate	3hr
Aging			12hr
Washing	300%	Water	10min
Neutralization	80%	Water	
	3%	Tannit KNS	15min
	3%	Sodium Carbonate	30min
Washing	300%	Water	15min
Retannage	80%	Water	
	6 ~ 18%	Tannit STP	40min
	1.5%	Sodium Acetate	20min
	1%	Sodium Hydrogen Carbonate	3hr
Aging			12hr
Washing	300%	Water	15min
Fatliquoring	80%	Water	
	3%	Cutapol 3450	15min
	2%	Cutapol ELS	30min
	1%	Formic Acid	15min

The percentages of chemicals are calculated on the basis of specimen weight.

3. 結果及び考察

3.1 試験革の厚さ、Ts 及び透湿度

試験革の厚さ、Ts 及び透湿度を Table5 に示す。

Ts は、ジルコニウム鞣剤が高く、アルミニウム鞣剤が低い傾向がみられた。また、二次鞣剤より一次鞣剤の影響が大きいことから、革の架橋反応は一次鞣剤が主であると推測できる。試験革の厚さによる影響はみられなかった。なお、最高が Zr-3-L の 89.4 、最低が Al-1-L の 76.7 と約 13 度の差があることから、染色時には注意する必要がある。

透湿度では、アルミニウム鞣剤が若干高い傾向がみられたが、試験革が薄いほど透湿度が高くなる傾向が顕著なため、透湿度は一次及び二次鞣剤よりも革の厚さに依存すると推測できる。

Table 5 Physical properties of the full grain deer leathers

	Thickness (mm)	Ts ()	Water Vapor Transmission Rate (mg/cm ² /hr)
Al-1-R	0.5	78.8	22
Al-1-L	1.2	76.7	20
Al-2-R	0.5	80.6	19
Al-2-L	1.1	80.5	19
Al-3-R	0.5	82.3	23
Al-3-L	1.1	82.2	20
Zr-1-R	0.5	88.2	17
Zr-1-L	1.1	88.6	19
Zr-2-R	0.5	89.0	19
Zr-2-L	1.1	89.0	17
Zr-3-R	0.5	89.2	19
Zr-3-L	1.1	89.4	16
Gl-1-R	0.5	83.8	20
Gl-1-L	1.1	83.9	18
Gl-2-R	0.5	84.2	18
Gl-2-L	1.1	84.8	17
Gl-3-R	0.5	85.1	19
Gl-3-L	1.0	86.4	17

3.2 引張強さと引裂強さ

試験革（厚さ 0.5、1.1mm）の引張強さを Fig.1 に、引裂強さを Fig.2 に示す。

3.2.1 引張強さと鞣剤

アルミニウム鞣剤では、R(0.5mm)及び L(1.1mm)とも Al-2 で高い傾向がみられた。

ジルコニウム鞣剤では、R(0.5mm) 及び L(1.1mm)では Zr-1 が高く、L(1.1mm)では二次鞣剤の濃度の増加に従って強さが低下するが、R(0.5mm)ではそのような傾向はみられなかった。

グルタルアルデヒド鞣剤では R(0.5mm)では二次鞣剤濃度による差異はみられなかった。L(1.1mm)では Gl-2 が高く、Gl-3 が低い傾向がみられた。

以上の傾向は、各鞣剤が有する効果及び鞣剤の革への浸透具合による影響と考えられる。

3.2.2 引張り強さと試験革の厚み

R(0.5mm)に対して L(1.1mm)の値は Gl-3 を除いた試験革で 2 倍以上の強度を有していることがわかった。牛革において切断時の荷重が銀面層の相対厚度が増加するに従って加速度的に上昇し、厚さと切断時の荷重とが比例的でないことが報告されているが、鹿革においても同様な傾向が認

められた。⁶⁾

R(0.5mm)は表皮と真皮の乳頭層から主に形成され、L(1.1mm)ではさらに革素材の機械的な性状を左右する真皮の網状層(膠原繊維束)によって形成されていると考えられる。よって、機械的強度を有した銀付革を製造するためには 0.5mm より厚く剥く必要がある。また、網状層を利用することで、機械的強度を有した衣料用薄層革を作製することが可能と考えられる。

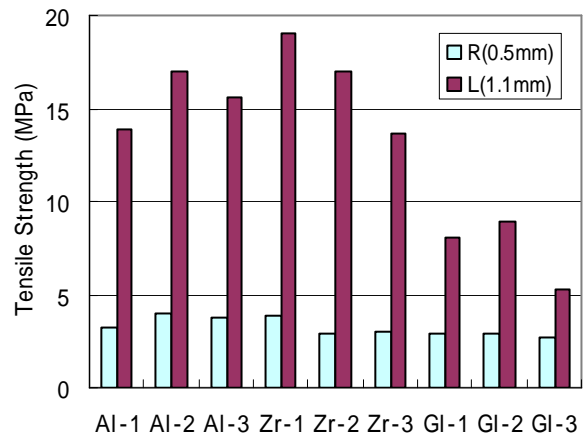


Fig.1 Tensile strength of the full grain deer leathers by the combination tannage

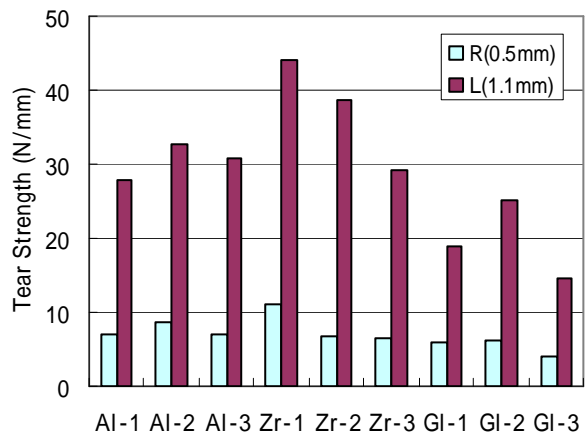


Fig.2 Tear strength of the full grain deer leathers by the combination tannage

3.3 引張り線形性(LT)と引張引裂強さ

試験革(厚さ 0.5mm)における LT と引張強さとの関係を Fig.3 に、引裂強さとの関係を Fig.4 に示す。

LT は弱い力での伸び具合の指標であり、高ければ伸びは少なく、革が硬いことを示している。この結果、グルタルアルデヒド鞣剤は最も伸びやすく、アルミニウム鞣剤は最も伸び易いすなわち衣料用に適することを示している。また、LT に対して一次鞣剤が大きく影響し、二次鞣剤添加量は影響を及ぼさず、引張強さ及び引裂強さと負の相関があることが認められた。

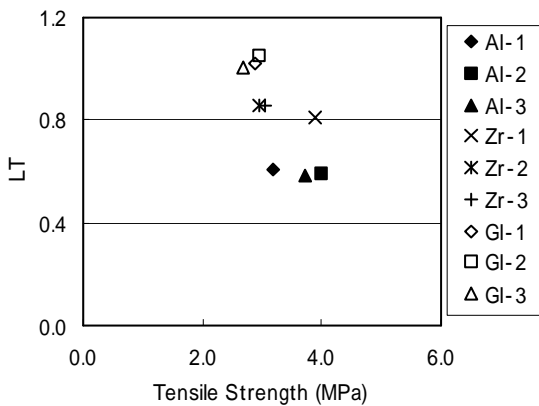


Fig.3 Relationship between LT by KES and tensile strength of the full grain deer leather(thickness:0.5mm)

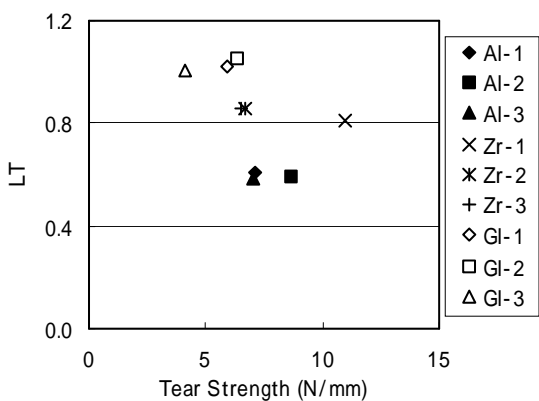


Fig.4 Relationship between LT by KES and tear strength of the full grain deer leather(thickness:0.5mm)

3.4 曲げ剛性(B)と引張強さ

試験革(厚さ 0.5mm)における B と引張強さとの関係を Fig.5 に、引裂強さとの関係を Fig.6 に示す。

B は曲げ剛さの指標であり、高ければ曲げるのに力を要することを示している。この結果、グルタルアルデヒド鞣

剤は最も曲げにくく、アルミニウム鞣剤は最も曲げ易いすなわち衣料用に適することを示している。また、B に対して一次鞣剤と二次鞣剤添加量共に大きく影響していることが認められた。

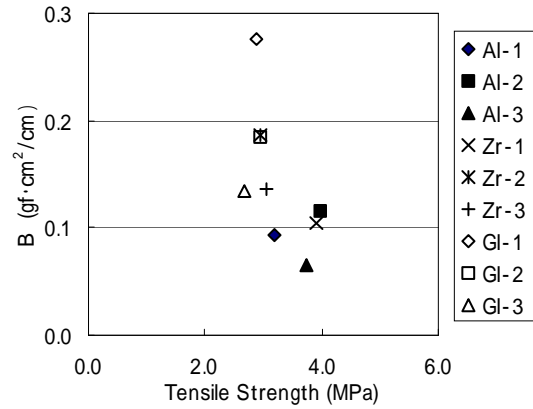


Fig.5 Relationship between B by KES and tensile strength of the full grain deer leather(thickness:0.5mm)

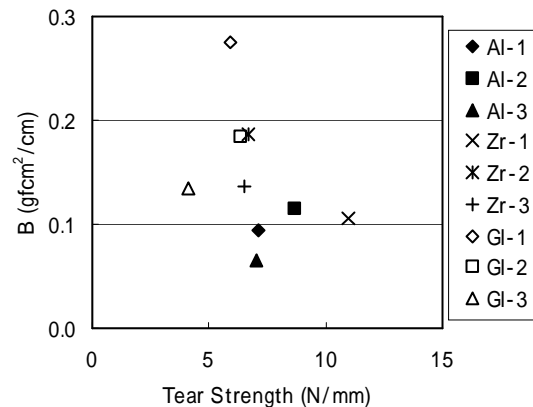


Fig.6 Relationship between B by KES and tear strength of the full grain deer leather(thickness:0.5mm)

3.5 圧縮仕事量(WC)と引張強さ

試験革(厚さ 0.5mm)における WC と引張強さとの関係を Fig.7 に、引裂強さとの関係を Fig.8 に示す。

WC は圧縮する際に要する仕事量の指標で、高ければ圧縮され易いことを示している。この結果、グルタルアルデヒド鞣剤は最も圧縮されにくく、アルミニウム鞣剤は最も圧縮され易いすなわち衣料用に適することを示している。また、WC に対して一次鞣剤と二次鞣剤添加量が影響し、引張強さ及び引裂強さと正の相関があることが認められた。

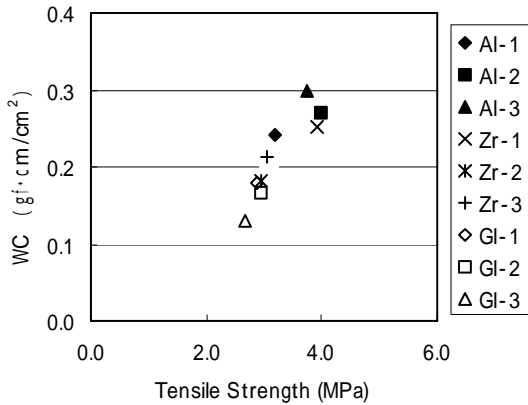


Fig.7 Relationship between WC by KES and tensile strength of the full grain deer leather(thickness:0.5mm)

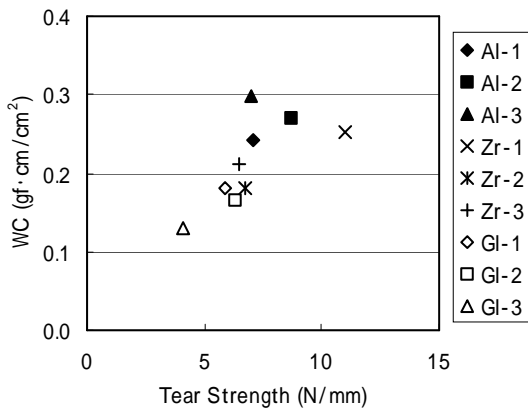


Fig.8 Relationship between WC by KES and tear strength of the full grain deer leather(thickness:0.5mm)

4. 結言

一次鞣にアルミニウム鞣剤(10%)、ジルコニウム鞣剤(10%)及びグルタルアルデヒド鞣剤(8%)を使用し、二次鞣剤(合成タンニン)6、12、18%を添加した計9種類の革を調整した。その革を表皮から厚さ0.5、1.1mmに剥いた後、物性試験等を行い、以下のことが確認できた。

- (1) Tsは、一次鞣剤ではジルコニウムが最も高く、アルミニウムで最も低い値となった。また、二次鞣剤の添加量を増加させると高くなるが、二次鞣剤の添加量より一次鞣剤による影響が大きかった。
- (2) 透湿度は、鞣剤による影響は少なく、厚さに依存している傾向がみられた。
- (3) 引張強さと引裂強さは、一次鞣剤、二次鞣剤添加量によって異なり、強度の差異は厚い革において顕著であった。
- (4) LTは、選択した一次鞣剤による影響が大きく、二次鞣

剤添加量による影響は見られなかった。引張強さ及び引裂強さと負の相関が認められた。

- (5) Bは、一次鞣剤と二次鞣剤添加量による影響が顕著であった。

- (6) WCは、一次鞣剤と二次鞣剤添加量による影響がみられ、引張強さ及び引裂強さと正の相関が認められた。

以上より、LT、B、WC及び物性試験の結果から一次鞣剤及び二次鞣剤添加量を検討し、表皮から0.5~1.1mmの網状層を利用することによって、透湿性に優れた衣料用薄層革を作製することが可能である。

謝辞

本研究開発を実施するにあたり、ご協力頂きました奈良産業株式会社の寺沢工場長ならびに関係者の方々に感謝の意を表します。

参考文献

- 1)今井哲夫：皮革科学, 42,170(1996)
- 2)杉田正見：皮革科学,51,146(2006)
- 3)南田正紀,城山二郎,小川里恵：奈良県工業技術センター研究報告,31,5-9(2005)
- 4)南田正紀,城山二郎,小川里恵,松澤一幸：奈良県工業技術センター研究報告,32,8-11(2006)
- 5)川端李雄：風合い評価の標準化と解析第二版,(1980)日本繊維機械学会
- 6)日本皮革技術協会：総合皮革科学,(1998)