

## 天然ゴムによる皮革の仕上げ技術の開発

鷲家洋彦, 松本 誠, 山岸憲史, 杉本 太, 原田 修, 平瀬龍二, 虫明仁夢

### 1 目的

皮革の製造原料となる原皮には個体差が有る。傷、ピンホール等の傷みが少ない原皮は、薄い塗装を施し、銀面を活かした銀付き革として使用される。銀面は毛及び表皮を除去した真皮の表面であり、革の商品価値に大きく影響する。一方、傷みが多い原皮は、銀面を活かすことができないため、銀面をサンドペーパーで擦った銀擦り革として利用される。銀擦り革は顔料を含んだ塗料を使用するのが特徴であり、顔料の隠ぺい力によって銀面の損傷をある程度隠し、外観は均一で歩留まりの良い革として使用されている。日本の輸入原皮量は年々減少し、原皮の品質も低下しているため、銀擦り革に関する仕上げ技術は年々重要になっている。

銀擦り革の仕上げにおいて、銀面をサンドペーパーでバフ掛け後、合成樹脂を含浸させることで銀面を締める工程がある。皮革業界で使用されている合成樹脂の成分はウレタン、アクリル等の硬い構造を形成する樹脂に偏り、その多くが化石燃料に由来する。皮革産業においても SDGs の流れは見逃ごせず、持続可能な開発目標に向けた積極的な取り組みが求められている。ここで、これら合成樹脂に替わる天然素材としてパラゴムノキの木から採取されるカーボンニュートラルな天然ゴムに着目した。天然ゴムは柔らかく、機械的物性が強い特長がある。

本研究では、天然ゴムによる革の仕上げ技術の開発を目指し、固体粘弾性測定、天然ゴム配合液の浸透性評価、天然ゴム配合液の塗工性評価、および試作革の作製を実施した。

### 2 実験方法

#### 2.1 試料および試薬

下地革は銀面をペーパーバフしたクロム鞣しの成牛革を使用した。天然ゴムは粘度  $75 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  で全固形分  $62\%$  の液状天然ゴム (NR75)、および粘度  $19 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  で全固形分  $51\%$  の液状天然ゴム (NR19)、合成樹脂はウレタン樹脂 (Lized)、およびアクリル樹脂 (同) を使用した。2-エトキシエタノールおよび 2-プロパノールは特級品を精製せずに使用した。

#### 2.2 天然ゴムおよび樹脂の固体粘弾性測定

固体粘弾性測定は、天然ゴム (NR75)、ウレタン樹脂、およびアクリル樹脂の 3 種類について、Rheogel-E4000 (株式会社ユービーエム) を用い、周波数  $10 \text{ Hz}$ 、昇温速度  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、測定温度  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  から  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  までの温度分散測定を行った。それぞれの試料は液状のため、予めキャスト法により幅  $2.6 \text{ mm}$ 、長さ  $15 \text{ mm}$  のシート状サンプルを作製した。

#### 2.3 天然ゴム配合液の安定性および浸透性評価

NR75 および溶剤を所定の体積比で混合した天然ゴム配合液を調製後、 $100 \text{ mL}$  容のサンプル瓶に入れ、2 日間経過後の天然ゴムの凝集を目視で観察し、天然ゴム配合液の安定性を評価した。

天然ゴム配合液の下地革への浸透性評価は、接触角計 CA-X150 (協和界面科学株式会社) で行った。液滴が下地革に接触してから革に吸い込まれるまでの時間を接触角計のディスプレイ上で観察しながら記録した。液体の配合比はいずれも体積比である。注射筒はポリプロピレン製のディスプレイ用、注射針はカテラン針 22G を用いた。次に、天然ゴム配合液を滴下後の下地革の表面をデジタル顕

微鏡 YDZ-3F（八洲工学工業株式会社）で観察した。

## 2.4 標準配合液の塗工性評価

卓上コーターTC-3S（三井電気精機株式会社）を使用して、2.3で決定した標準配合液を下地革に塗工した。ワイヤーレスバーコーターはOSP-25（同）を使用した。塗工速度は10 mm/sec、塗工液量は約3 mL、塗工面積は150 mm×150 mmとした。

## 2.5 標準配合液塗工後の下地革の引張試験

標準配合液およびウレタン樹脂を複数回塗工した下地革は、材料試験機 AGS-5kNX（株式会社島津製作所）によって引張試験を行った。試験方法はJIS K 6557-2に準拠した。

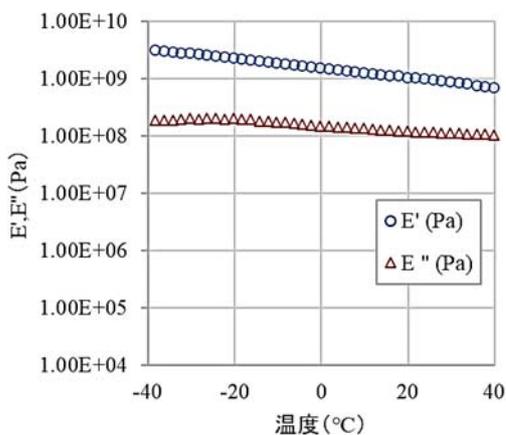
## 2.6 試作革の作製および試作革の機械的物性試験

製革業者の協力を得て、標準配合液を下地革に塗工後、最終的な仕上げ革を製作した。得られた試作革は、引張試験および引裂試験によって評価した。試験方法はJIS K 6557-2、JIS K 6557-3に準拠した。

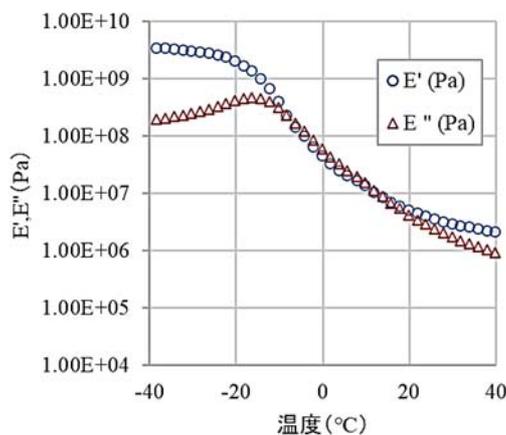
# 3 結果と考察

## 3.1 固体粘弾性測定の結果

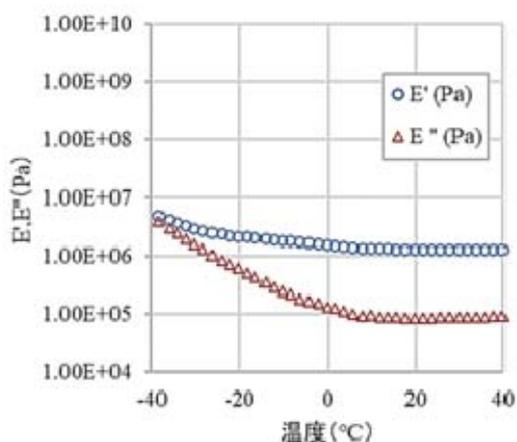
(a) ウレタン樹脂、(b) アクリル樹脂、および(c) 天然ゴム(NR75)の動的粘弾性測定結果を図1に示す。 $E'$ に着目すると、この値が大きい方が材料の弾性要素が大きく硬い。 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲で、ウレタン樹脂の $E'$ は $1.0\times 10^9\text{ Pa}$ に対し、天然ゴムの $E'$ は $1.0\times 10^6\text{ Pa}$ であるため、この範囲では天然ゴムの方が柔らかいことがわかる。一方、アクリル樹脂の $E'$ は $1.0\times 10^9\text{ Pa}$ から $1.0\times 10^7\text{ Pa}$ へ大きく変化するが、天然ゴムの $E'$ の変化は小さい。そのため、天然ゴムを皮革の仕上げに用いることで、ウレタン樹脂の仕上げより柔らかい革になると考えられる。また、アクリル樹脂の $E'$ は温度依存性が大きいのにに対し、天然ゴムの $E'$ は温度依存性が小さい。よって、天然ゴムを使用すると、革の一般的な使用温度域で柔らかく、硬さの変化が小さい革ができる可能性がある。



(a) ウレタン樹脂



(b) アクリル樹脂



(c) 天然ゴム (NR75)

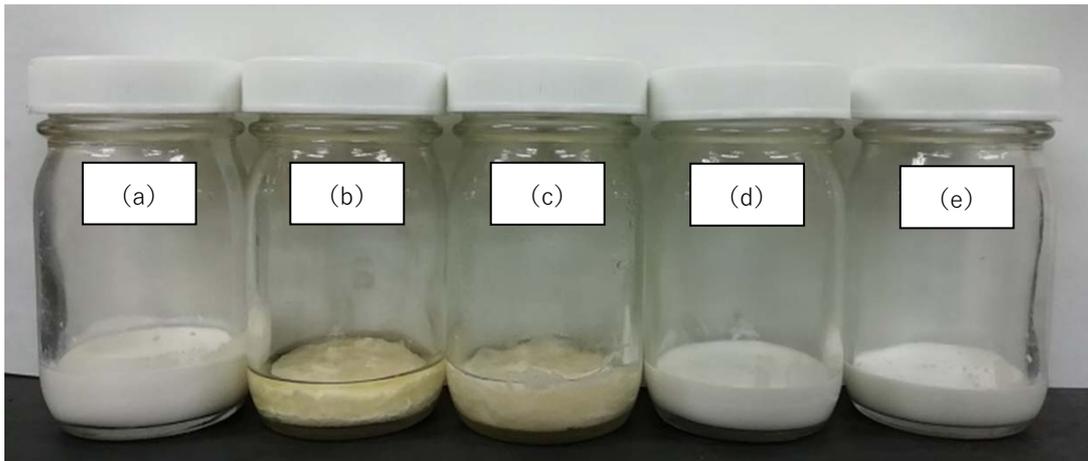
図1 固体粘弾性測定の結果

### 3.2 天然ゴム配合液の安定性評価

天然ゴム配合液は水中にゴムの微粒子が安定に分散した乳濁液である。粒子径が大きいためこのままの状態の下地革に含浸させることは困難であり、界面活性剤等を添加する必要がある。本研究では、革の仕上げ工程で汎用され両親媒性の性質を持つ 2-プロパノールおよび 2-エトキシエタノールを用いた。NR75 を水および溶剤で希釈後、2 日間経過した配合液を図 2 に示す。NR75 と水を 1:1 で希釈した配合液 (a) は液状である。NR75 を 2-プロパノールと 1:1 で希釈した配合液 (b) は天然ゴムの凝集が発生した。NR75 を 2-エトキシエタノールと 1:1 で希釈した配合液 (c) も同様であるが、配合液 (b) は 2-プロパノールを添加後すぐ凝集するのに対し、配合液 (c) は 2-エトキシエタノールを添加後徐々に凝集した。そのため、2-プロパノールの方が天然ゴム粒子からの脱水力が強いと考えられる。塗工工程までの配合液の安定性を考慮すると、2-プロパノールを使用するのは困難である。次に、NR75 と水と 2-エトキシエタノールを 1:8:1 で希釈した配合液 (d)、および 1:7:2 で希釈した配合液 (e) は、いずれも天然ゴムは凝集せず液状を保持した。そのため、以後の評価では 2-エトキシエタノールを使用した。

### 3.3 天然ゴム配合液の浸透性評価

天然ゴム配合液を下地革に塗工する際、下地革の表面に配合液が留まる時間は実用上重要である。液滴が下地革に接触してから革に吸い込まれるまでの様子を接触角計で評価した。接触角計は固体表面上に付着した液滴を横から観察し、液滴の端点における液の角度を測定する使い方が一般的であるが、本研究では浸透時間の計測に活用した。配合液が革へ浸透する時間を測定した結果を図 3 に示す。図 3 (a) の水と 2-エトキシエタノールを 100:0、つまり水だけの場合 59 秒で液滴は浸透した。その比を 100:5 にすると浸透時間は 20 秒に変化することから、2-エトキシエタノールが浸透剤として機能し、浸透時間は短くなることがわかる。図 3 (b) の NR75 と水を 10:90 で評価した結果は 109 秒であり、図 3 (c) の NR19 と水を 10:90 にすると 52 秒であった。この結果、元の天然ゴム配合液の粘度が大きければ浸透時間は長く、小さければ浸透時間は短いと考えられる。これらの天然ゴム配合液に 2-エトキシエタノールを添加すると、浸透時間は短くなった。天然ゴム配合液の革への浸透時間には塗工方法によって最適化する必要がある。本研究では 10 秒から 20 秒が最適とした。



- (a) NR75 : 水 = 1 : 1
- (b) NR75 : 2-プロパノール = 1 : 1
- (c) NR75 : 2-エトキシエタノール = 1 : 1
- (d) NR75 : 水 : 2-エトキシエタノール = 1 : 8 : 1
- (e) NR75 : 水 : 2-エトキシエタノール = 1 : 7 : 2

図2 天然ゴム配合液の安定性

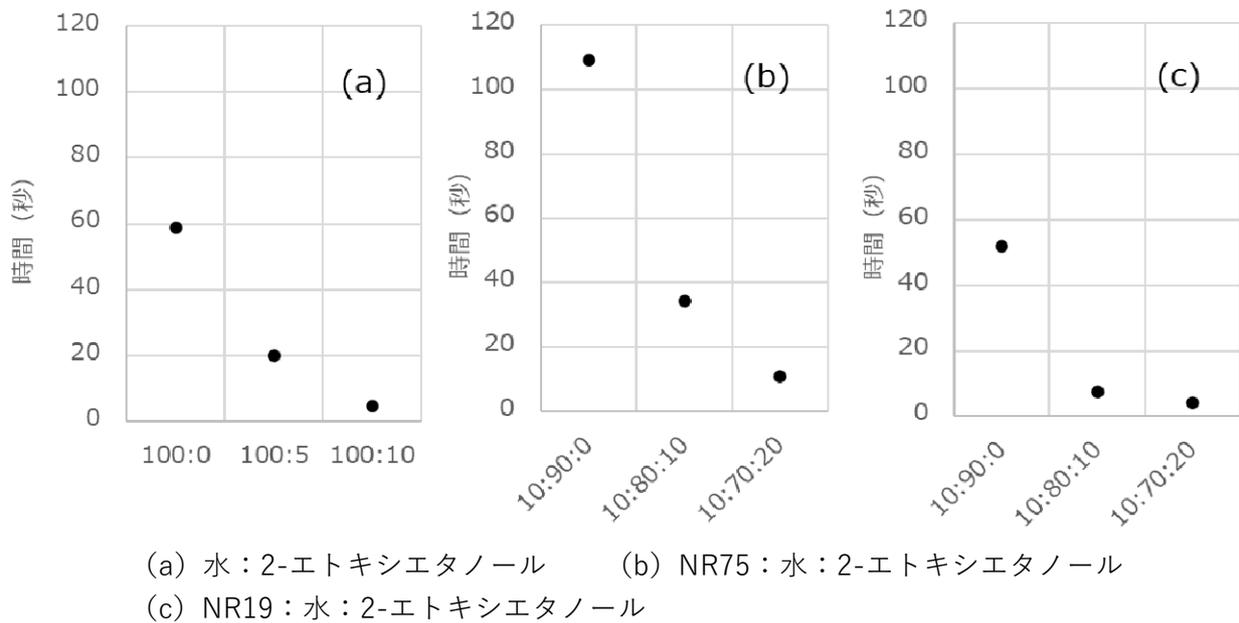


図3 天然ゴム配合液の浸透性評価

次に、浸透性評価後の下地革の表面をデジタル顕微鏡で観察した結果を図4に示す。配合液の滴下前の革表面は毛穴を観察できる。NR75と水が10:90の配合液を滴下すると、表面に天然ゴムの膜が形成され毛穴が覆われることがわかる。NR19と水を10:90にした場合も同様であるが、NR19の粘度

は低いため革内部へ僅かに浸透したと考えられる。天然ゴム配合液と水だけで塗工すると、天然ゴムの固形成分は革の表面に留まるため、この後の仕上げ工程で塗膜の密着不良の原因となる恐れがある。次に、2-エトキシエタノール（図 4 では 2E とする）を添加し 3 成分系にした結果、天然ゴムが革内部へ浸透することがわかった。NR75 より NR19 の方が浸透性は良いと考えられる。浸透性評価をもとに、2 種類の標準配合液を作製した。標準配合液 A は NR75:NR19:水: 2-エトキシエタノール =75:25:750:150、下地革への浸透時間 11 秒、標準配合液 B は NR75:水: 2-エトキシエタノール =100:750:150、下地革への浸透時間 19 秒である。

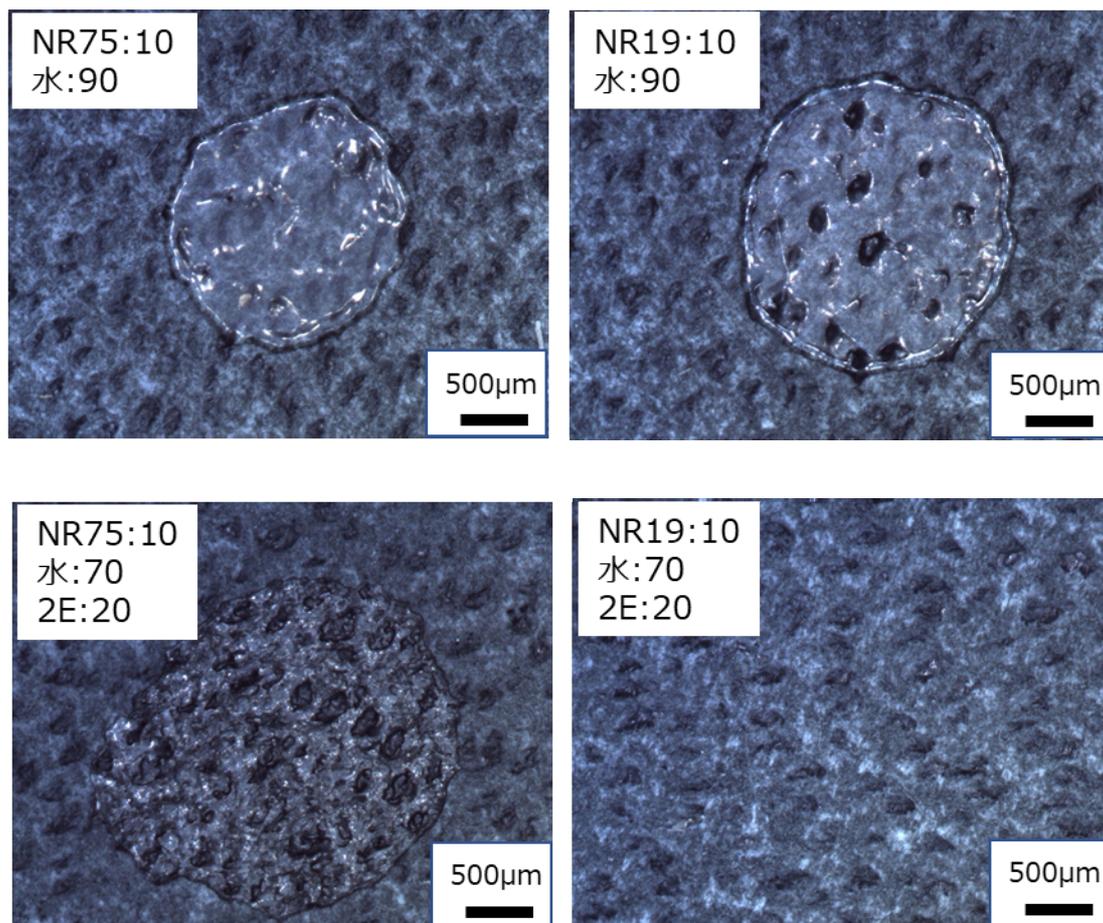


図 4 浸透性評価後の下地革の表面

### 3.4 標準配合液の塗工性および塗工後の下地革の引張試験

卓上コーターによって、標準配合液の下地革への塗工性を評価した。標準配合液 A、B とともに塗り斑無く塗工できた。次に、標準配合液 A を塗工後の下地革とウレタン樹脂塗工後の下地革の機械的物性を比較するため、標準配合液 A を 3 回または 5 回、ウレタン樹脂を 4 回塗工した革の引張試験を行った（表 1）。試料の採取部分はいずれも背である。試料末尾の平行は背線方向に平行、垂直は背線方向に垂直の試料である。引張強さや伸びに顕著な違いは認められないが、これらは革が破断する際の数値である。一方、応力-ひずみ曲線から引張弾性率（ひずみ 1%-3%）を算出すると、ウレタン樹脂を 4 回塗工した試料の引張弾性率は、標準配合液 A を塗布した試料の引張弾性率の 3 倍から 4 倍の数値である。これは、引張初期の微小変形によって生じる差であるため、革の触感に影響があると考え

られる。革の最終的な塗装工程では、外観を整え、物理特性を高めるために比較的硬い樹脂が使用されることが多い。下地革に従来型のウレタン樹脂を浸透させると、硬いベースコートの上に硬い塗膜が積層する構造をとる。一方、本研究の下地革に柔らかい天然ゴムを浸透させれば、柔らかいベースコートの上に硬い塗膜が積層するため、表層のトップコートが変形により動きやすくなると考えられる。上述した 3.1 固体粘弾性測定の結果と併せて考えると、下地革に天然ゴムを塗工した革は手触りが柔らかくなる可能性が示唆された。

表 1 標準配合液塗工後の革の引張試験結果

試料	厚さ (mm)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	弾性率 (MPa)
標準配合液3回_平行	1.80	18.2	42	9.6
標準配合液3回_垂直	1.79	19.1	52	6.3
標準配合液5回_平行	1.75	16.1	47	9.0
標準配合液5回_垂直	1.75	17.5	50	10.7
ウレタン樹脂4回_平行	1.66	16.6	39	31.2
ウレタン樹脂4回_垂直	1.72	13.6	45	26.7

### 3.5 試作革の機械的物性試験

兵庫県内の製革工場の協力を得て、標準配合液 A および B を半裁の下地革に塗工した。半裁とは成牛皮のような大きい皮を背線で二分することを言う。標準配合液の塗工後、スプレー塗装で最終的な仕上げ革を製作した。得られた試作革の引張試験および引裂試験の結果を、図 5 および図 6 にそれぞれ示す。図中の下\_背\_平行は、下地革の背の部分で背線方向に平行に採取した試料である。同様に、B\_腹\_垂直は標準配合液 B を塗工した下地革の腹の部分で背線方向に垂直に採取した試料である。図 5 の引張強さについて、標準配合液の塗工前後では塗工後の下地革の方が強いため、天然ゴムによる補強効果が認められた。標準配合液 A と標準配合液 B を比較すると、標準配合液 B を塗工した下地革の引張強さが大きい。標準配合液 B に使用した液状天然ゴムは粘度 75 mPa·s であり、標準配合液 A に使用した液状天然ゴムは粘度 75 mPa·s のものに粘度 19 mPa·s のものをブレンドして使用した。引張強さの違いは液状天然ゴムの粘度の大きさによる違いと考えられる。伸びについて、標準配合液の塗工前後の差は小さかった。

引裂強さは線維構造における交絡性を知る指標であり、実用的にも製靴工程の吊り込み作業で引裂強さが必要なため、当該物性の向上は重要である。図 6 の引裂強さについて、図 5 の引張強さと同様に標準配合液の塗工前後では塗工後の下地革の方が大きく、標準配合液 A より標準配合液 B を塗工した下地革の方が大きい。背と腹を比較すると、腹の部分の方が天然ゴムによる補強効果は大きいと考えられる。通常、背の部分は線維束の密度が大きく、腹の部分は密度が小さく間隙がある。天然ゴムはこの間隙に入り込むことによって、引裂強さの向上に寄与している可能性がある。とくに、背の部分より腹の部分の引裂強さが大きい点について、従来は使用できなかった腹の部分を靴向けに使用できることから、天然ゴムは革の仕上げ剤として機能すると考えている。

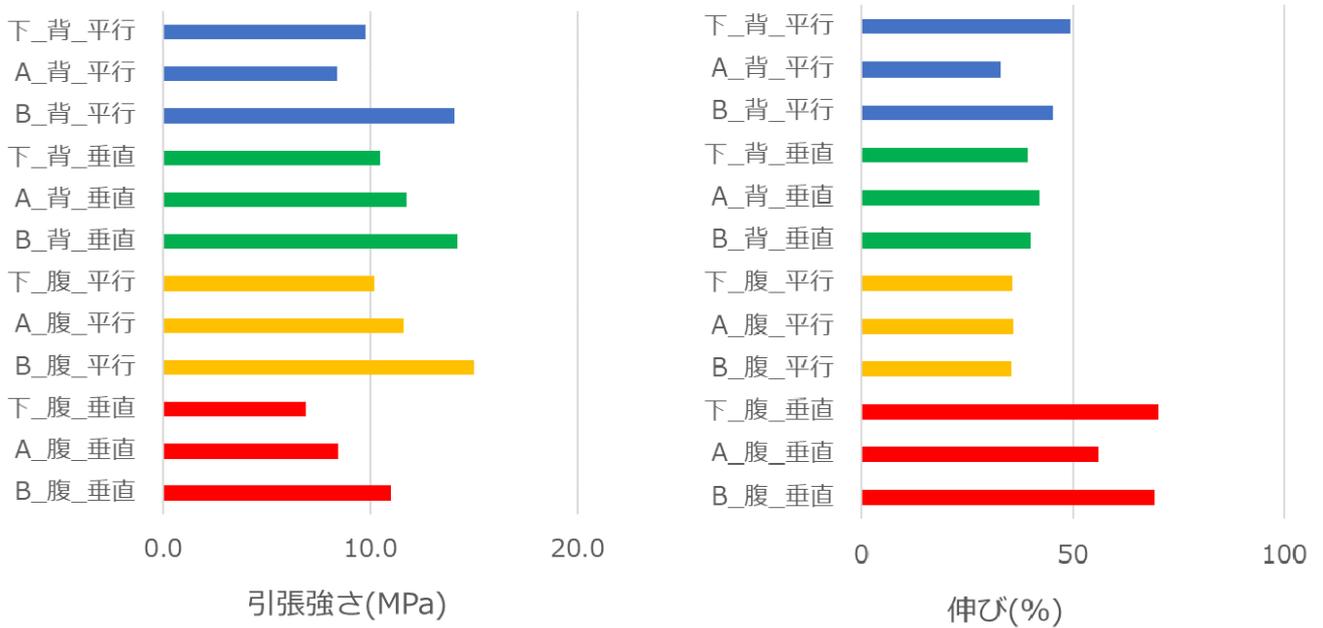


図5 試作革の引張試験結果



図6 試作革の引裂試験結果

#### 4 結論

天然ゴムによる革の仕上げ技術の開発を目指し、固体粘弾性測定、天然ゴム配合液の浸透性評価、塗工性評価、および試作革の作製を実施した。固体粘弾性測定および引張試験の結果、天然ゴムを皮

革の仕上げに用いることで、ウレタン樹脂の仕上げより柔らかい革になり、革の一般的な使用温度範囲で硬さの変化が小さい革になることが分かった。これにより本仕上げによる革はこれまでの革に比べて広い温度範囲でソフトタッチな感触を持たせることができた。天然ゴム配合液の浸透時間の調整に接触角測定を活用が可能であった。その結果、液状天然ゴムを水で希釈するだけでは革の中に浸透せず、2-エトキシエタノールの併用が必須であったため、卓上コーターにより塗工液の配合および塗工条件を調整して革への浸透を促した。製革工場での試作の結果、天然ゴムの含浸効果により仕上げ革の引張強さ、および引裂強さが大きくなり、とくに腹の部分の引裂強さの向上が顕著であった。

(問合せ先 鷲家洋彦)