

〔経常研究 A〕

液状天然ゴムの等電点を利用した革の物性向上

泉 了介

1 目的

製品革の材料となる原皮は、年々低品質化している。低品質の原皮は繊維構造が粗く、物性も劣る傾向がある。このような低品質の原皮の物性を向上させ、柔軟性などを付与することができれば、従来よりも付加価値の高い革を製造できる可能性がある。そこで、液状天然ゴムを湿潤状態の革に浸透させる技術を確立し、革の物性を向上させることを、本研究の目標とした。

2 実験方法

革は県内タンナーから購入したウェットブルー（以下、WB）を用いた。ゴム材料として、固形成分60%の液状天然ゴム（pH 9~10）を用いた。ゴム浸透実験では静的条件と動的条件で実施し、動的条件では当センター所有の染色試験用小型4連ドラムを用いた。革への液状天然ゴムの浸透状況を評価するため、デジタル顕微鏡（ハイロックス社製）を用いて革の断面を観察した。革の物理的特性の分析には、当センター所有の皮革材料試験機（島津製作所製）を用いて試験した。引張試験、引裂試験はそれぞれJIS-K 6557-2 および JIS-K 6557-3 に準拠した。2-エトキシエタノールは特級品を精製せず使用した。

2.1 静的条件における液状天然ゴムの浸透性評価

液状天然ゴムが革に浸透する度合を調べるため、まず静置条件で実験を実施した。液状天然ゴムは原液、イオン交換水で2倍に希釈した溶液と比較した。浸漬時間は30分、6時間、24時間に分け、それぞれ比較した。浸漬後は流水で水洗し、ネット張りによって室温で自然乾燥させた。乾燥後の革は引裂試験によって物性を評価した。液状天然ゴムの浸透は断面観察によって評価した。

2.2 動的条件における液状天然ゴムの浸透性評価

小型4連ドラムを用いて、動的条件での浸漬実験を実施した。ゴム配合液として、革重量100%に対し、液状天然ゴム47%、2-エトキシエタノール93%、水330%の割合で作製した。まずWBと水をドラムに入れ、1時間回転させた（工程終了後 pH 3.0）。次にWBの中和処理のため、炭酸水素ナトリウムをWB重量の3%を追加し、18時間回転させた（工程終了後 pH 7.2）。中和処理後、排水し、ドラム内をWBのみの状態にした。次にゴム配合液をドラムに入れ、2時間回転させた（工程終了後 pH 6.8）。その後、革のpHを液状天然ゴムの等電点以下にし、浸透した液状天然ゴムを凝集させるため、ギ酸をWB重量の2%追加し、1時間回転させた（工程終了後 pH 3.3）。回転終了後、WBを流水で洗浄し、ネット張りによって自然乾燥させた。乾燥後の革は引裂試験及び引張試験によって物性を評価した。液状天然ゴムの浸透は断面観察によって評価した。

3 結果と考察

3.1 静的条件における液状天然ゴムの浸透性評価

引裂試験の結果を図 1 に示す。ゴム配合液の天然ゴム濃度による変化は見られなかったが、浸漬時間が長時間にわたると、強度が低下することが確認された。液状天然ゴムの原液は pH 9 ~ 10 であるため、高アルカリの溶液に長時間浸漬したことで WB の脱クロムが進行し、強度が低下したと推察される。

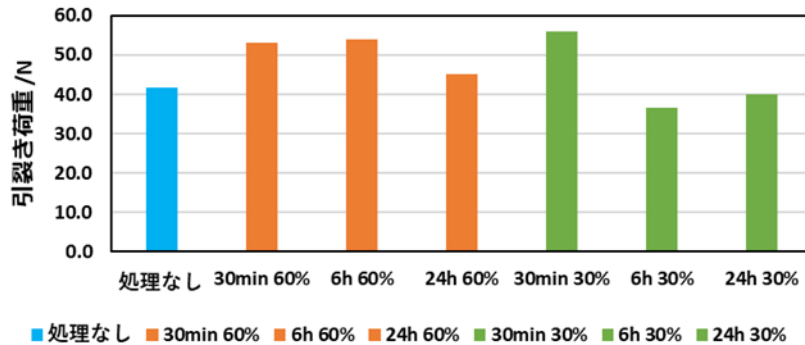


図 1 静置条件 WB の引裂試験結果

また、顕微鏡による断面観察によって WB 内部まで天然ゴムが浸透できていないことが確認された。原因として、購入した WB をそのまま使用した場合、pH が 3.0 ~ 3.6 程度の酸性であり、これは液状天然ゴムが凝集する等電点である pH の 6.7 より低い。このため、液状天然ゴムが革表面で凝集し、革内部まで浸透できなかったと推察される。

3.2 動的条件における液状天然ゴムの浸透性評価

図 2 に、WB の中和工程の有無によるドラム内 WB の状態の違いを示す。それぞれゴム配合液投入後、30 分回転させた後の様子である。中和処理をしていない WB では、革表面にゴムが凝集しているのが確認されるが、中和処理をした WB は革表面に凝集することなく、中和処理なしの WB と比べ、より液状天然ゴムが浸透しているように見えた。



ゴム液投入後30分経過した中和なしWB



ゴム液投入後30分経過した中和したWB

図 2 それぞれの条件のゴム配合液投入後 30 分回転させた WB の様子

ゴム配合液を投入後2時間回転させた後のWBの状態を図3に示す。中和しなかったWB（左）は表面に分厚いゴム層が形成され、水洗の際に全て剥がれ落ち、WBに定着していなかった。中和したWB（右）は水洗してもゴム層は保持され、WB表面全体に定着していた。

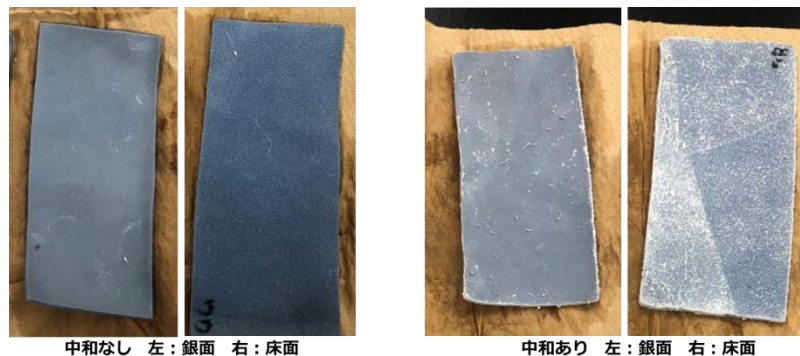


図3 天然ゴム浸透工程終了後のWB

(3) 動的条件で液状天然ゴム浸透処理をしたWBの断面観察と物性調査

次に、動的条件の液状天然ゴム浸透WBの断面を顕微鏡で観察した。結果を図4に示す。中和処理をしていないWBは通常のWBと同様の状態であり、天然ゴムが全く浸透していないことがわかった。中和処理をしたWBは革の床面（写真下部）にゴム層が形成され、ある程度浸透していることがわかった。

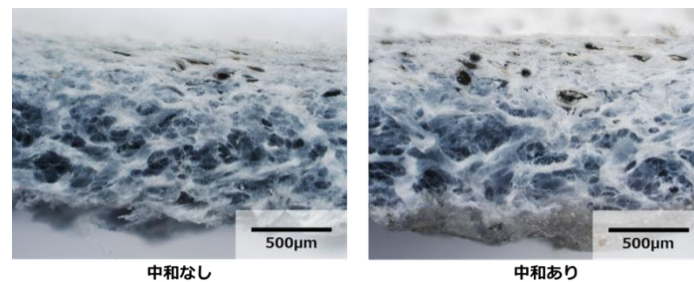


図4 それぞれのWBの断面写真

天然ゴムが浸透したWBのコラーゲン層とゴム層の境界の拡大写真を図5に示す。灰色のゴム層の中に革の繊維が確認できる。このことから、床面の繊維に食い込む形でゴム層が形成され、上部には天然ゴムが入り込めていないことがわかった。観察部において、ゴム層の厚さは0.2～0.3mmほどあり、革の厚さが1.3mm程度であるため、20%程度までゴムが浸透できたことがわかった。

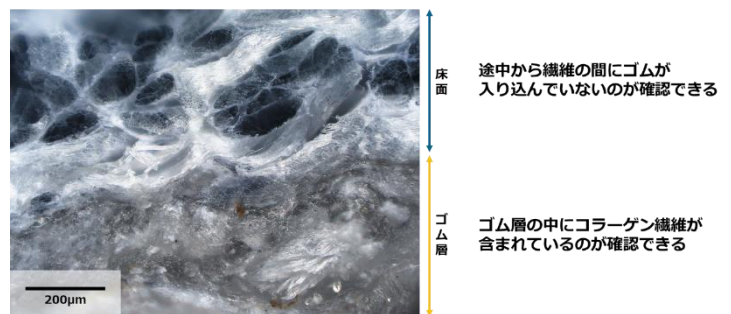


図5 天然ゴム浸透WBの断面拡大図

次に物性評価の結果を図 6、7 に示す。

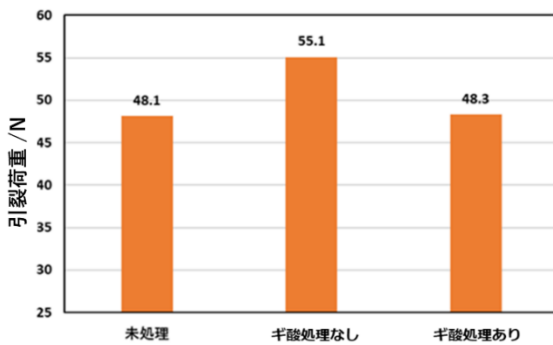


図 6 引裂試験結果

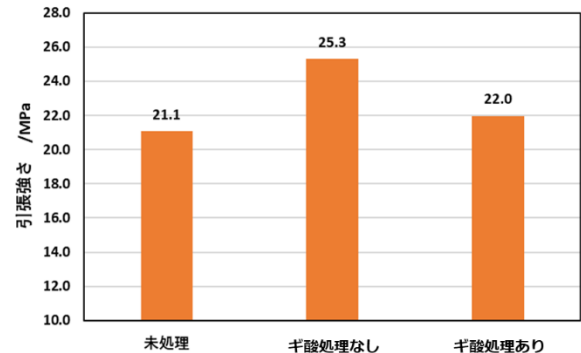


図 7 引張試験結果

引張強さ、引裂荷重ともに、天然ゴム浸透 WB が未処理の WB の強度を上回っている。ギ酸で処理した WB は未処理の WB より強度が大きい、ギ酸処理していない WB より強度が下回っていた。ゴム層の厚さは、ギ酸処理していない WB は 0.21 mm、ギ酸処理した WB は 0.09 mm である。このため、ギ酸による pH の低下でゴム層が凝集したことよりも、ゴム層の厚さによる影響が大きいことが考えられる。これにより、革の内部に天然ゴムを浸透させゴム層を形成できれば、革の物性が向上することが示唆された。液状天然ゴムは pH の変化だけでなく、乾燥させることによって凝集するため、ゴム浸透工程後すぐに乾燥させた本実験においては、ギ酸処理の影響は小さかった。本来の工程においては、後の染色工程等でも湿潤条件で革を加工していくため、ギ酸もしくは硫酸などで浴の pH を調整し、ゴムを凝集させた後に、次の工程に移行する必要があると考えられる。

本研究での課題点については、天然ゴムの浸透度合が表層にとどまっていることが挙げられる。今回は床面から平均 0.2 mm 程度までゴム層を作ることができたが、革を製品に加工する際は基本的に銀面側を用いることが多い。その際、漉き加工を行うが、ゴム層は床面側に存在するため加工時に消失してしまう。そのため、実用化を目指すためには革のさらに内部まで、もしくは銀面側からゴム層を形成する必要があると考えられる。

4 結論

液状天然ゴムをクロムなめし工程直後の革を中和処理後に浸透させ、浴の pH を液状天然ゴムの等電点より下回らせることで、革の床面側にゴム層を形成・固定することができた。物性は未処理の WB に比べ向上し、ゴム層の厚さが大きいほど、強くなることが分かった。また、ゴムの浸透においては革の中和処理が重要であり、中和処理をしない場合は天然ゴムが革の表面で凝集してしまい、全く浸透しなかった。表面での凝集を防ぐためには革の pH を 7.0 以上にする必要があるが、pH を過度に上昇させた場合は革に結合しているクロムが脱離し、強度の低下を招くため、中和処理のバランスが重要である。

(問合わせ先 泉了介)