

透湿性と吸湿性を保持した耐水草

大阪府立産業技術総合研究所 皮革試験所長 佐藤 恭司

1 はじめに

一般消費者の皮革製品に対するイメージは、高級感があり優れた耐久性や風合いをもち、吸湿性や透湿性などの機能性が高いなど良好である。しかし皮革の構成成分であるコラーゲン繊維の親水性が高いために、水にぬれたあとで乾燥すると面積の収縮、風合いの変化や形態の変形を生じるなどの欠点がある。そこで、コラーゲンフィブリルの表面は疎水化して耐水性を高め水の浸透を低下させ、繊維内部は親水性を残して吸湿性、透湿性や風合いなど皮革本来の性質を保持しながら改良した研究成果を紹介する。

具体的には、加脂工程においてモノアルキルリン酸エステル（MAP）を主成分とした加脂剤でクロム革を加脂した。その結果加脂革は高度に疎水化され、24時間以上水中で伸縮運動させても水の透過が認められず¹⁾、かつ通常の皮革と同程度の透湿性と吸湿性を保持していた^{2,3)}。またMAP加脂革は風合い⁴⁾や、耐溶剤性にも優れていた。そこで、MAP加脂による疎水化のメカニズムや加脂革の性質などをできるだけやさしく説明する。

2 加脂による耐水化方法

研究で使用した加脂剤は、モノアルキルリン酸エステル（MAP）と、最も多く使用されている硫酸化油としてモノアルキル硫

酸エステル（MAS）を対照として使用した。これらは図1に化学構造式を示すように、炭素数8から20の異なる直鎖炭化水素を持つアニオン性界面活性剤である。

MAP	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OPO}_3\text{H}_2$ $n = 6, 10, 14, 16, 18$
MAS	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ $n = 6, 10, 14$

図1 モノアルキルリン酸エステル（MAP）およびモノアルキル硫酸エステル（MAS）の化学構造式

MAP分子のおおよその長さはC8-MAP（炭化水素鎖の炭素数8個）の約1.2nm（0.0012μm）から、C20-MAP（炭素数20個）の約3.0nm（0.003μm）の範囲である。炭化水素（ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-$ ）は直鎖状で疎水性が高く、油脂の構成成分でもある。一方、リン酸基（ $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ ）や硫酸基（ $-\text{OSO}_3\text{H}$ ）は親水性が高い。炭化水素鎖の長さの異なるMAPで加脂した革の耐水性や風合いなどの性質も大きく変化した。この結果については後で紹介する。

これらの界面活性剤に、中性油として牛脚油、流動パラフィンやシリコン油などを少量加えて乳化したものを使用し、クロム革を常法で加脂後、乾燥した革を素上げの状態試験に使用した。

3 皮革の繊維構造とMAPの加脂効果

加脂と革繊維の構造とは密接な関係があり簡単に紹介する。革繊維構造の主体であるコラーゲントランパク質は良く知られているように、3本のポリペプチド鎖が3重らせん構造をとったコラーゲン分子（トロポコラーゲン）からなり、コラーゲン分子は連なって繊維を形成し、さらに多数が束になってコラーゲンフィブリルを形成している。コラーゲン分子とフィブリルの直径はそれぞれ1.2～1.5nmと100～500nm（0.1～0.5 μm ）程度である。一例として、乾燥状態の牛皮のフィブリル平行断面と垂直断面の電子顕微鏡写真を写真1に示す。このよ

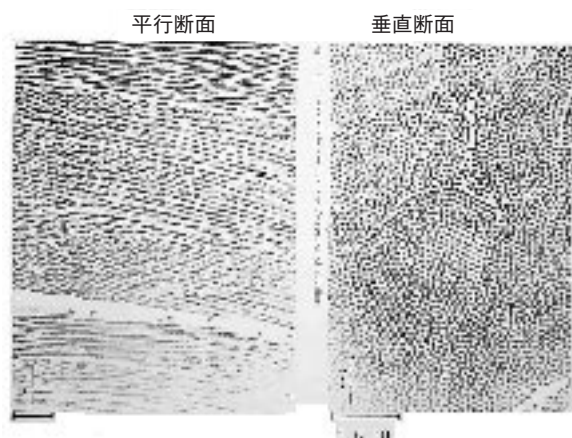


写真1 コラーゲンフィブリルの電子顕微鏡写真

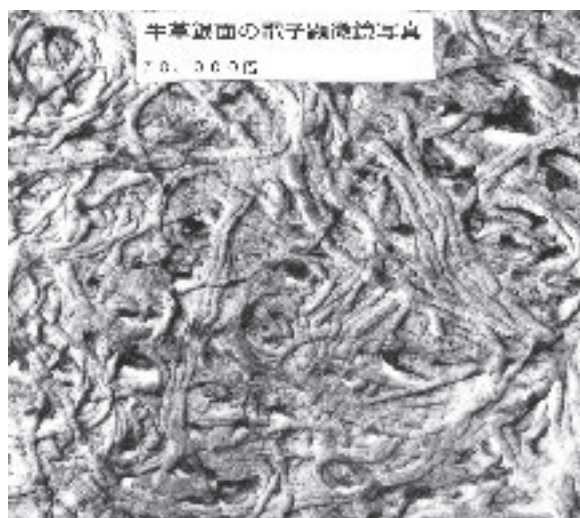


写真2 牛革銀面の電子顕微鏡写真

うにフィブリルは直径0.1 μm の比較的均一な大きさで同一方向に配列していることがわかる⁵⁾。このフィブリル一本は最大約7,000本のコラーゲン繊維で束になっている。加脂革の表面分析結果や表面積と加脂剤分子の断面積との関係などから、加脂剤分子はフィブリル表面に主として存在していることがわかっている⁶⁾。

一方、牛革銀面は走査型電子顕微鏡写真（写真2）に示すように、断面の構造とは異なっており、フィブリルより細い直径0.03～0.06 μm の繊維が不織布のように交絡していることが観察される。

MAP加脂剤は、加脂工程において繊維間に浸透させたあとで定着処理が行われ加脂効果を発揮する。界面活性剤であるMAPまたはMASと中性油とで構成する微粒子の加脂剤ミセルを分散した温水浴中で革とともにドラム中で強くかくはんして繊維内部にミセルを浸透させる。浸透したMAP分子は分子中のリン酸基と繊維表面のクロム鞣剤との強い結合（錯結合）によって、繊維表面において集合して立ち上がった状態で単分子層を形成する。その結果、疎水性の直鎖炭化水素鎖で繊維表面が覆われる。図2

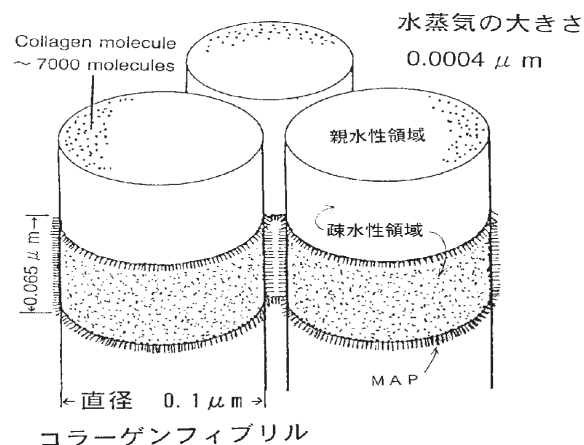


図2 コラーゲンフィブリルとMAP加脂剤の結合模式図

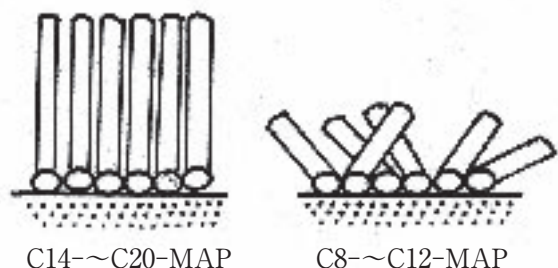


図3 炭素数の違いによる炭化水素鎖の配向状態の変化

ル表面で結合し、炭化水素鎖が立ち上がった状態を模式的に示している。

MAP加脂革はその炭化水素鎖の長さによって耐水性や風合いが変化し、炭素数16以上で優れた耐水性や風合いが得られる。これは図3に示すように、フィブリル表面上で炭素数16以上の炭化水素鎖は側鎖間の強い凝集力で密に配列してワックス状の堅い単分子層を形成しており、炭素数12以下のMAPでは炭素鎖の分子運動が大きいため単分子層の厚さが薄く不均一になっていることが影響しているためと考えられる。これらの結合模式図や炭化水素鎖の状態は、X線光電子分光法（XPS）を使用した表面分析の手法で得られた結果⁶⁾を基にして作成した。

疎水化されたフィブリルは表面エネルギーの低下で繊維同士の相互作用力が弱くなる。このため繊維の分離がよくなりシルキーな風合いが付与されると思われる。さらに加脂革の柔軟性を向上させるためには、繊維表面に牛脚油、流動パラフィンやシリコンオイルのような中性油で薄く均一に覆い、繊維同士の潤滑油として摩擦力を低下させることも必要である。

4. MAP加脂革の性質

4.1 動的耐水性

ここで、防水性は耐水性と撥水性の両者

の性質を包含するもので、耐水性は一方の面から他の面への水の浸透や吸水程度などの性質を示すものである。

加脂革や市販の透湿性防水布の耐水性はIUP-10（動的耐水度試験法）で評価した。水中に浸漬した試料を52回／分の伸縮運動を加えながら放置し、浸透してきた水を布に吸収させて布の重量変化を測定した。図4に測定結果を示すように、MASや市販硫酸化油による加脂革では1時間以内に水が透過したが、24時間後においてもMAP加脂革、市販透湿性防水布であるエントラント^Rやゴアテックス^Rは水の透過が認められなかった。このようにMAP加脂革の耐水性はゴアテックス^Rやエントラント^Rと同程度であった。

さらに同一の条件で他のMAP加脂革の動的耐水度試験を行ったところ、炭素数8から12までのMAPで加脂した革では数分～30分以内に水が浸透したが、14以上で24時間以上浸透しなくなった。またMAP加脂革の場合は有機溶剤処理後や加脂処理後の時間が経過するほどさらに耐水性や柔軟性も向上する傾向が認められた。これは、有機溶剤処理や放置時間が長くなることにより炭化水素鎖の配列がさらに密になったことが原因と考えられる。

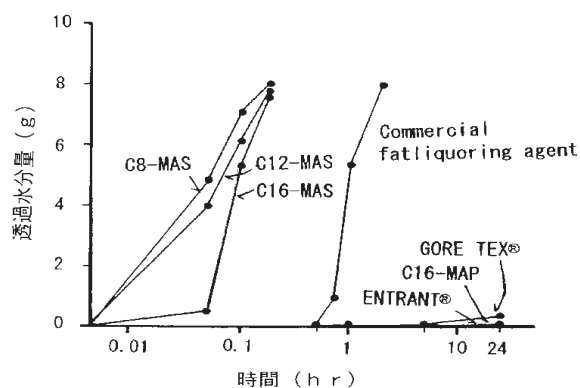


図4 各種加脂革および透湿性防水素材の動的耐水度試験結果

4.2 透湿性、吸湿性および吸水性

MAP加脂革、市販の革および透湿性耐水布の吸水度、吸湿度、透湿度のJIS法による測定結果を表1に示す。MAP加脂革の吸湿度や透湿度は市販の革と同程度かやや優れていた。これらの性質の変動要因として鞣しや加脂条件、革の厚さや仕上げの有無などがあり厳密な比較はできないが、天然皮革のもつ優れた機能性である吸湿性や透湿性は保持されたことはあきらかである。

一方、吸水度は市販革より大幅に減少し、水の浸透が大幅に減少したことがわかる。吸水度の低下要因として、MAPのフィブリル表面への結合により表面の親水性部分が疎水化されたために水の浸透が阻止されたことが考えられる。透湿性が保持された要因として、図2に示すように水蒸気の大きさはコラーゲンやフィブリルの隙間より小さく、フィブリル表面に結合したMAP分子の長さが短くフィブリル間の隙間を充填しないことなどによるものと考えられる。一方、フィブリル内部にはMAP加脂剤の浸透量は少なくコラーゲンの親水性が保持され

ているため、水蒸気の吸着座席が確保されていることから吸湿性は高い。

図5には吸水度と臨界表面張力 (γ_c) との関係を示す。

γ_c は固体表面の疎水化度の指標で、その数値が低いほど疎水性が強くなる。C16-MAP加脂革の γ_c は32.5mN/mでありポリエステルと同程度である。水の γ_c は72.5mN/mでこの値に近くなるほど水に濡

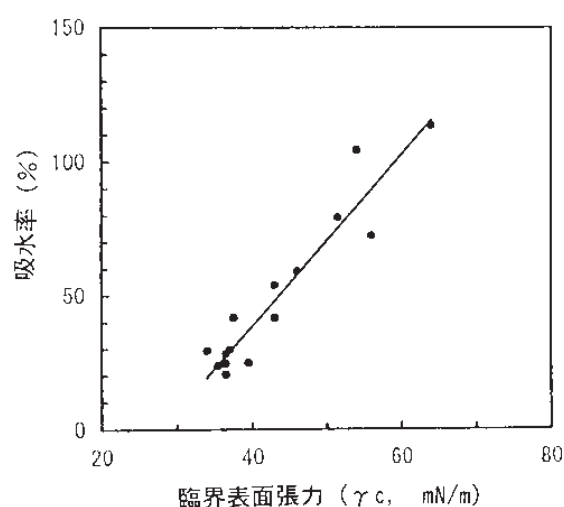


図5 吸水度と臨界表面張力 (γ_c) との関係

表1 透湿性耐水素材やMAP加脂革の吸水度、吸湿度や透湿度

素材	厚さ mm	吸水度* ¹ %	吸湿度* ² mg/cm ³	透湿度* ³ mg/cm ² /h
C16-MAP加脂牛革素上げ	0.93	13.0	41.9	16.1
一般甲革 ⁷⁾	1.5	42.0	29.0	9.4
ガラス張り牛甲革 ⁷⁾	1.7	39.0	26.0	7.8
靴用豚裏革素上げ ⁷⁾	0.7	202.0	38.5	14.4
靴用豚裏革塗装 ⁷⁾	0.7	17.7	42.8	16.3
靴用成牛裏革素上げ ⁷⁾	1.4	188.0	33.1	9.3
合成皮革 ⁷⁾	0.8	62.0	2.5	1.2
ゴアテックス ^R	0.12	0	0	31.0
エントラント ^R	0.15	6.0	0	6.0

測定方法：*¹；JIS K6550, *²；JIS K6544, *³；JIS K6549

れやすくなる。MAP加脂革の吸水度は γ_c の低下、すなわち疎水性が高まるに従って減少した。吸水度は測定方法が簡単で、疎水化度の指標になる。

4.3 遊離油分が吸湿性に及ぼす影響

加脂革中の遊離油分は繊維間を充填して吸湿性に影響を及ぼすことについてすでに多くの報告があるが、MAP加脂の場合について測定した結果を紹介する。

図6には相対湿度が35、65、95% (20℃)において平衡水分率を測定し遊離油分量との関係を示す。加脂革の平衡吸着水分率は、試験片を50℃で20時間真空乾燥して乾燥重量を秤量後、ただちに20℃、35% RH、65% RH及び95% RHで72時間放置した時の吸着水分量として測定した。

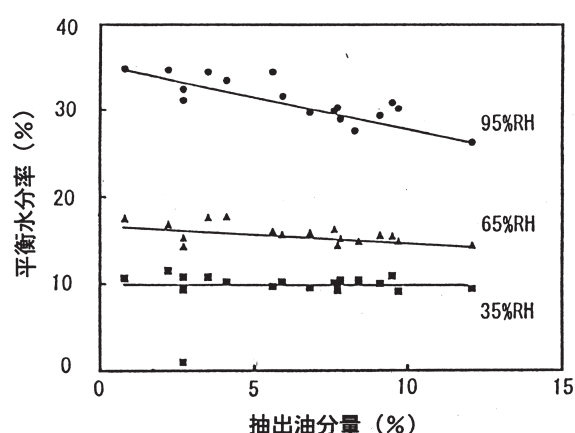


図6 平衡水分率と抽出油分量との関係

95% RHにおいて遊離油分量の増加にもなって平衡水分率が低下し、遊離油分が水蒸気の吸着を阻害することがわかる。一方、相対湿度が低くなるほど遊離油分の影響は少なくなった。相対湿度が低い場合、水分子はコラーゲンの親水性部分に強く吸着し、空隙の大きさや量には影響されにくい。95% RHの高い相対湿度で吸着する

水は空隙内部に比較的に弱く取り込まれており、空隙の大きさや容積に影響される。MAP加脂の場合においても、遊離油分すなわち過剰の中性油を使用すると平衡水分率が低下することがわかる。靴内部の相対湿度は高く、過剰の中性油分量の着用感に対する影響は大きいことが考えられる。また中性油の使用量はシェービング革重量に対して1.4%程度でも十分柔軟効果を発揮し、一定量以上使用しても加脂革の柔軟性は変わらない。一方、透湿性では遊離油分量の影響は少なかった。

4.4 吸湿度、放湿度、吸湿速度、放湿速度

人間の蒸れに関する感覚は、次の環境に移行する時間的变化、すなわち吸湿速度や放湿速度に敏感であると報告されている。そこで変化量の大きな測定開始直後の比較的短時間におけるMAP加脂革の吸湿速度や放湿速度を測定した結果を紹介する。

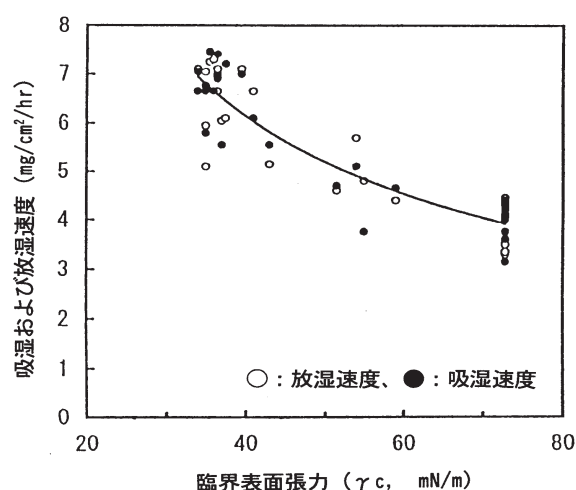


図7 MAP加脂革の吸湿速度や放湿速度と疎水性との関係

吸湿速度や放湿速度は着用感覚に大きな影響を及ぼしていることが知られている。そこで1時間あたりの吸湿量や放湿量と臨界面張力 (γ_c) との関係を図7に示す。

吸湿速度や放湿速度は γ_c の低下とともに増加し、MAP加脂によるクロム革の疎水化は吸湿速度や放湿速度を増加させた。この結果は親水性の大きな綿繊維は吸湿の初期速度が遅く、疎水性のポリエステル布は極めて早いという報告と同様の傾向を示した。

4.5 MAP加脂剤の柔軟効果

MAP加脂革の柔軟性を評価するための指標の一つとして、伸び率と曲げ抵抗力の

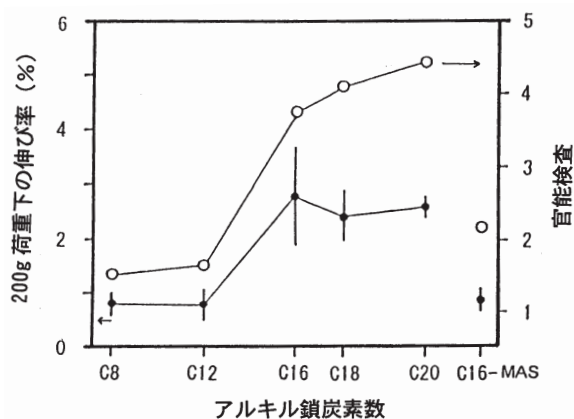


図8 MAP、MAS加脂革の“伸び易さ”の評価

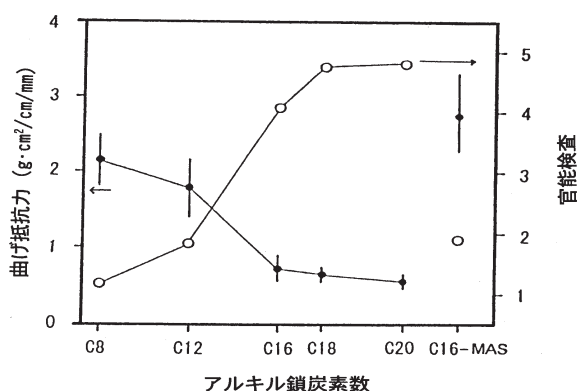


図9 MAP、MAS加脂革の“曲げ易さ”の評価

官能検査：5 = 最も伸びやすく曲げ柔らかい、
1 = 最も伸びにくく曲げかたい

○：官能検査結果 ●：機器測定結果

機器測定および“伸び易さ”と“曲げ易さ”の官能検査による方法がある。それらの測定結果を図8と図9に示す。

加脂革のアルキル鎖長変化と柔軟性の関係は“伸び”と“曲げ”の機器測定と官能検査の両方で相似している。すなわち、アルキル鎖炭素数12以下と16以上とで柔軟効果が異なり、アルキル鎖炭素数16以上で伸びやすく、曲げ柔らかいため柔軟効果が大きいことがわかる。またMASよりMAPの柔軟効果のほうが大きい。C14-MAPはC16-MAPとほぼ同等の柔軟効果を有していることが他の実用化研究によりわかっている。

これらの結果はMAP加脂による疎水化の結果と同じであり、繊維表面の疎水化にともなって柔軟性が向上することがわかる。

5 まとめ

クロム革を従来法により加脂することによって吸湿性や透湿性を損なわず優れた耐水性を簡単に付与できる方法を紹介した。本方法により天然皮革においても本来の機能性を保持しながらさらに高い機能性を付加できた。さらにフッ素化合物を使用する方法もこの研究の応用として国内において製品化され撥水性や耐汚染性など新たな機能性が付加されている。中性油として流動パラフィンやシリコン油を使用して加脂処理後約18年放置した革が存在するが、風合い、臭いや色調の変化はほとんど認められず経年変化にも優れていることがわかる。MAPの特徴を理解し国産皮革製品への適用で高品質化の一助となれば幸いである。

参考文献

- 1) モノアルキルリン酸エステルで加脂したクロム革の防水効果：
佐藤恭司：皮革化学、34、211 (1988)

- 2) モノアルキルリン酸エステル加脂革の透湿度と通気度：
佐藤恭司、増岡岑夫：皮革科学、41, 173 (1995)
- 3) モノアルキルリン酸エステル加脂革の水分吸着特性：
佐藤恭司、増岡岑夫：皮革科学、41, 221 (1996)
- 4) モノアルキルリン酸エステル加脂革における繊維の疎水化と柔軟効果の関係：
佐藤恭司：皮革化学、35, 15 (1989)
- 5) E. Heidemann, Fundamental of Leather Manufacture, Eduard Roether KG, p.29, (1993)
- 6) X-ray photoelectron spectroscopy analysis of monoalkyl phosphate-oriented states in leather surface, Kyoji SATO and Yukihiro SATO: J. Soc. Leather Tec, Chem, 84, 138-143 (2000)
- 7) 皮革ハンドブック、樹芸書房、p.56 (2005)

