

# クロム鞣しにおけるグルタルアルデヒド処理革の耐汗性におよぼす影響

角田 由美子, 岡村 浩

## Effects of Glutaraldehyde Treatment of Chrome Leather on Sweat Resistant Characteristic

Yumiko TSUNODA and Hiroshi OKAMURA

According to the current economic growth in Japan, the consumption of leather products is rapidly increasing with a diversity of consumer's needs. In order to satisfy these various demands, the combination tannage with chrome and other tanning agents or the retannage is adopted as a tanning procedure rather than relying on single method of chrome tanning. Formaldehyde has long been utilized to produce soft leathers, but there often were the cases to cause skin troubles such as allergic dermatitis. Consequently then as the alternative material, glutaraldehyde (dialdehyde) is currently examined.

In this paper, examinations were performed regarding to the sweat resistant characteristic of glutaraldehyde treatment and retanning on with chrome leather.

It was proved that the combined treated leather with glutaraldehyde and chrome tanning was excellent one as to the sweat resistancy. This effect would be due to the blocking of the basic groups of collagen fibers with glutaraldehyde and acidic groups with chrome complex salt.

### 1. はじめに

運動用革は、その使用時に激しい発汗を伴うので一般の革よりも汗の影響を受ける度合いが著しいと考えられ、特に運動用靴の裏革、運動用手袋の耐汗性の改善の要求が強く望まれている。現在、クロム鞣し革が主流となっているため、アルカリ性汗液に対する耐久性の向上が望まれ、古くより植物タンニン、ホルムアルデヒド、合成鞣剤、樹脂鞣剤等の併用が試みられているが<sup>1)~11)</sup>、市販革は一般に耐汗性に劣るものが多い。しかし、革の人工汗液による劣化についてはポーリングシューズの甲革に関する検討<sup>12)</sup>、靴用裏革の性状<sup>13)</sup>以外には、みあたらない。

本報では、グルタルアルデヒド処理を併用したクロム革およびタイプの異なる再鞣剤で処理したクロム革の耐汗性を比較し、グルタルアルデヒド処理の効果を検討した。

### 2. 実験

#### 2.1 試料革の調製

北米産塩蔵成牛皮(平均30 lbs. ステアハイド)を使用し、下記の条件で準備作業を行った後、A:フルクロム鞣し、B:グルタルアルデヒド前鞣し〜クロム鞣し、C:クロム鞣しによるウェットブルー調製後、グルタルアルデヒ

ド処理の3条件によりソフトタイプ革を調製した。

#### (1) 準備作業

以下の%は塩蔵成牛皮を基に計算する。

予備浸漬:(ドラム使用2~4rpm)

300.0% 水(30°C) 1時間浸漬

ドラム回転30分間、水(30°C)で15分間洗浄

本水漬: 200.0% 水(30°C)

0.75% 水硫化ナトリウム

0.2% 界面活性剤(バイモールA, バイエ

ル社製)  
ドラム回転2時間, 1時間静止, ドラム回転1時間

0.75% 水硫化ナトリウム

石灰漬: 3.0% 水酸化カルシウム, ドラム回転30分間

1.5% 硫化ナトリウム, ドラム回転1時間  
1時間ごとに5分間ドラム回転, 水

漬より石灰漬まで24時間, 水(30°C)で30分間洗浄

フレッシング, 1.8mmに分割, 重量測定。

以下の%は裸皮重量を基準に計算する。

- 再石灰漬: 200.0% 水(25°C)  
 2.0% 水硫化ナトリウム  
 0.2% 界面活性剤(バイモールA, バイエル社製)  
 ドラム回転15分間, 静止2時間,  
 ドラム回転15分間, 一夜ドラム中  
 に浸漬, 翌朝に10分間ドラム回転,  
 水(35°C)で水洗10分間

脱灰およびベーキング:(ドラム使用 6rpm)

- 50.0% 水(35°C)  
 2.0% 塩化アンモニウム  
 0.4% 亜硫酸水素ナトリウム  
 0.2% 界面活性剤(バイモールA, バイエル社製)ドラム回転20分間  
 1.0% ベーキング剤(ポリジン202, トリプシン単位1500, ストックハウゼン社製)  
 浴pH8.2 切断面はフェノールフタレインで無色(完全脱灰) 水洗10分間

ピックル:(ドラム使用12rpm)

- 50.0% 水(25°C)  
 6.0% 塩化ナトリウム, ドラム回転10分間  
 2.0% 塩酸(36%, 1:10に希釈) ドラム回転2時間  
 浴pH3.8, 切断面BCGで黄緑色に均一呈色

ピックル処理後, Fig.1に示す方法により半裁成牛皮6枚をI, IIおよびIII部位に切断し, I, II, III部位がそれぞれ均等にA:フルクロム鞣し, B:グルタルアルデヒド前鞣し〜クロム鞣しおよびC:クロム鞣し〜グルタルアルデヒド再処理となるように割り付けた。ただし, フルクロム鞣しおよびクロム鞣し〜グルタルアルデヒド再処理は同浴で行った。

(2) A:フルクロム鞣し

- 6.0% クロム鞣剤(クロムザールB, バイエル社製)ドラム回転5分間  
 2.0% カチオン加脂剤(バイカノール, リッカー社製)ドラム回転30分間  
 1.0% 炭酸水素ナトリウム(1:5に溶解)ドラム回転8時間, 一夜ドラム中に浸漬

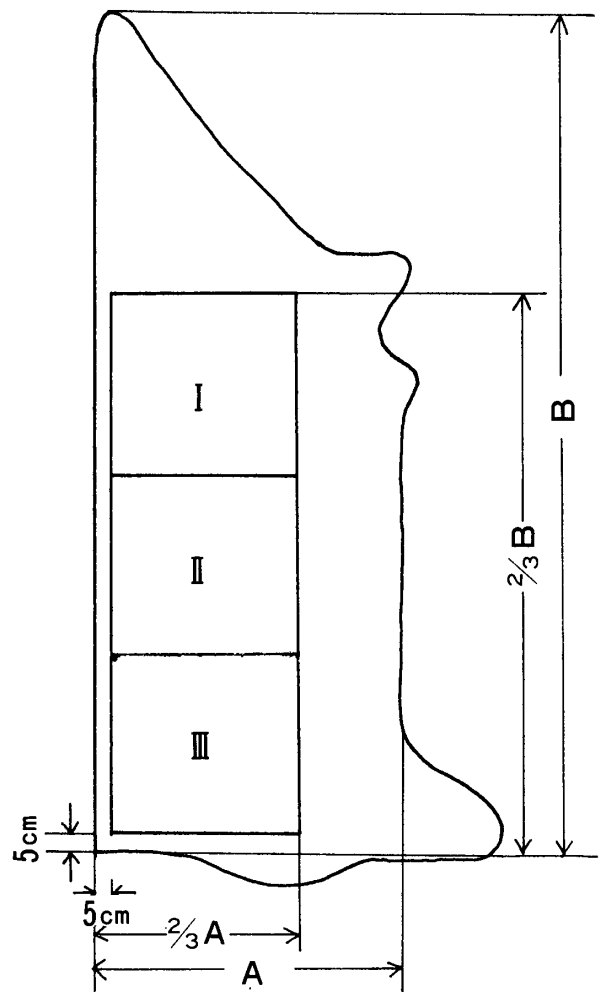


Fig.1. Sampling position.

翌朝ドラム回転20分間, 浴pH3.8, 排浴 水(25°C)で5分間洗浄, 馬掛け

(3) B:グルタルアルデヒド前鞣し〜クロム鞣し

- 70.0% 水(25°C)  
 7.0% 塩化ナトリウム, ドラム回転10分間  
 1.0% グルタルアルデヒド鞣剤(レルガンGT-50, ビーエーエスエフ社製, 1:4に希釈)  
 2.0% カチオン加脂剤(バイカノール, リッカー社製)ドラム回転3時間  
 6.0% クロム鞣剤(クロムザールB, バイエル社製)ドラム回転1時間  
 2.0% ギ酸ナトリウム(1:5に希釈)2回に分注, ドラム回転1時間 浴pH3.5

クロム鞣しにおけるグルタルアルデヒド処理革の耐汗性におよぼす影響

- 1.0% 炭酸水素ナトリウム(1:10に希釈)  
3回に分注, ドラム回転1時間, 浴  
pHを4.5に重炭酸ナトリウム溶液  
で調整 排浴水(25°C)で5分間洗  
浄, 馬掛け
- (4) C:クロム鞣し〜グルタルアルデヒド再処理  
(2)のクロム鞣し後の革をシェービングにより0.7mmの  
厚さに調整する。
- 以下の%はシェービング重量を基準とする。
- 洗浄: 400.0% 水(40°C)  
0.5% 界面活性剤(バイモールA, バイエ  
ル社製)ドラム回転10分間 排浴
- 再鞣: 100.0% 水(50°C)  
1.0% ギ酸(1:10に希釈), ドラム回転10分  
間  
1.0% グルタルアルデヒド鞣剤(レルガン  
GT-50, ビーエーエスエフ社製)  
ドラム回転3時間 排浴
- 中和: 200.0% 水(30°C)  
1.0% ギ酸ナトリウム(1:10に希釈)  
ドラム回転20分間  
0.5% 炭酸水素ナトリウム(1:10に希釈)  
ドラム回転40分間 排浴
- 加脂: 100.0% 水(50°C)  
5.0% 硫酸化タラ油(タンゼリン, 健正堂  
社製)ドラム回転40分間, 流水で洗  
浄10分間 排浴
- 2日間馬掛け吊り下げ真空乾燥

乾燥, バイブレーションステーキング, 空ドラム中で  
1時間ガラ打ちトグル張り乾燥した。

(5) A:フルクロム鞣し, B:グルタルアルデヒド前鞣し  
〜クロム鞣しはシェービングで0.7mmに調整後, 次のよ  
うに洗浄, 中和, 加脂を行った。

- 洗浄: 400.0% 水(25°C)  
0.5% 界面活性剤(バイモールA, バイエ  
ル社製)ドラム回転10分間 排浴
- 中和: 100.0% 水(50°C)  
1.0% 酢酸ナトリウム(1:5に溶液)  
0.5% 炭酸水素ナトリウム(1:5に溶液)  
ドラム回転40分間, 流水で20分間  
洗浄 排浴
- 加脂 100.0% 水(50°C)  
5.0% 硫酸化タラ油(タンゼリン, 健正堂  
社製)

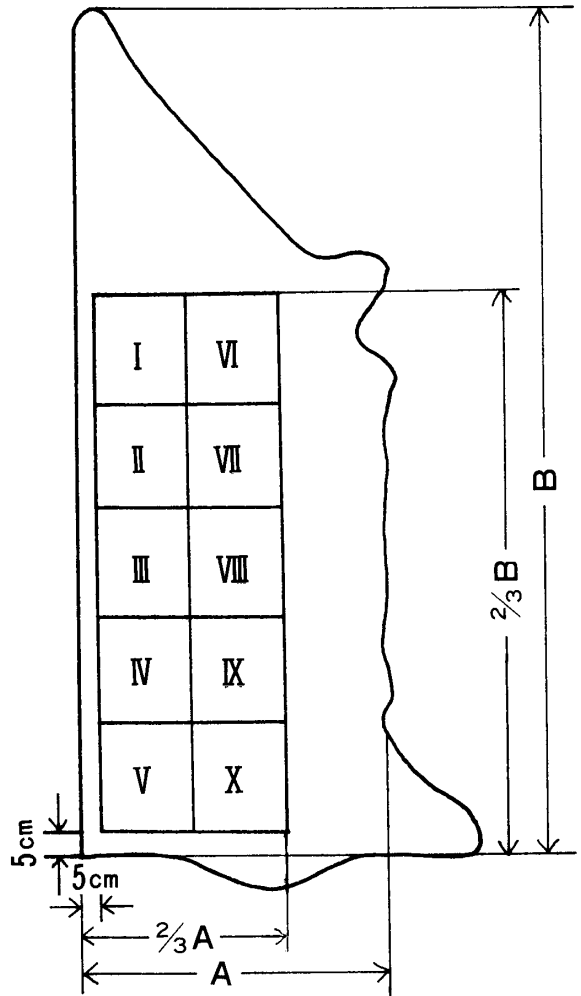


Fig.2. Sampling position for retannage.

ドラム回転40分間, 流水で洗浄10  
分間 排浴  
2日間馬掛け, 以降(4)と同様にト  
グル張り乾燥を行った。

## 2.2 ウェットブルーの再鞣処理

2.1で調製したウェットブルーの厚さをシェービングに  
より0.7mmとした。5枚の半裁ウェットブルーを使用し,  
Fig.2のように1半裁ウェットブルーより, 10試験片を採  
取した。各試験片にTable 1の再鞣剤I〜Xをランダムに  
割り付けた後, 処理を行った。再鞣は, シェービング重  
量を基準として5%量の再鞣剤を使用した。なお, クロム  
革は一枚の半裁革より同様に5試験片を採取した。

再鞣処理は45×80cmのテストドラム(18rpm)を使用し  
た。処理は水洗, 中和, 再鞣の順に行い, 加脂は2.1で使  
用した硫酸化タラ油(タンゼリン)をシェービング重量に

Table 1. List of the retanning agents

Group	Mark	Properties of retanning agent
I	I-A	auxiliary syntan
II	II-B	replacement syntan
IV	III-B	replacement syntan having a good light fastness
III	IV-A	syntan containing chrome salt
V	V-B	anionic resin syntan
VI	VI-B	cationic resin syntan
VII	VII-B	acrylic polimer agent
VIII	VIII-C	aluminium tanning agent
IX	IX-A	vegetable tanning agent (wattle)
X	X-A	aldehyde tanning agent (glutaraldehyde)

対し10%添加した。再鞣処理の詳細は次のとおりである。  
 なお、2.1で調製したウエットブルーを、比較のために中和、加脂のみを行いクロム革を調製した。

(1) グループ I (I-A) による再鞣

再鞣剤 I-A は pH が 8.8 (10% 溶液) と高いため中和をすることなく、再鞣および加脂を行った。

- 水洗: 300.0% 水(25°C), ドラム回転10分間
- 300.0% 水(30°C), ドラム回転10分間  
排浴
- 再鞣: 200.0% 水(35°C)
- 10.0% 再鞣剤 I-A, ドラム回転1時間  
排浴
- 水洗: 300.0% 水(50°C), ドラム回転15分間  
排浴
- 加脂: 100.0% 水(50°C)
- 5.0% 硫酸化タラ油(タンゼリン, 健正堂社製)

(2) グループ II (II-B) およびグループ III (III-B) による再鞣処理

II-B および III-B は分子量が大きいので浸透促進のため短浴で重炭酸ナトリウムを同時に使用した。

- 水洗: 300.0% 水(25°C), ドラム回転5分間 排浴
- 中和. 再鞣: 1.5% 炭酸水素ナトリウム
- 10.0% 再鞣剤(II-B または III-B)  
混合ドラム回転20分間
- 80.0% 水(25°C), ドラム回転40分間  
排浴
- 水洗: 300.0% 水(50°C), ドラム回転10分間  
排浴
- 加脂は(1)に準ず。

(3) グループ IV (IV-A) による再鞣処理

IV-A は pH が 2.5 と低い浸透促進のため短浴で行った。

- 水洗: 300.0% 水(40°C), ドラム回転5分間 排浴
- 再鞣: 10.0% 再鞣剤(IV-A), ドラム回転30分間
- 80.0% 水(35°C), ドラム回転1時間 排浴
- 中和: 200.0% 水(30°C)
- 1.5% 炭酸水素ナトリウム(1:10に溶解)  
ドラム回転1時間 排浴
- 加脂は(1)に準ず

(4) グループ V (V-B) による再鞣処理

V-B はアニオン性樹脂鞣剤であるので、前処理としてクロム革の表面荷電を陰イオン性とするため合成鞣剤(オロタンSN, 補助鞣剤タイプ, ローム・アンド・ハース社製)を併用した。

- 水洗: 300.0% 水(40°C), ドラム回転10分間  
排浴
- 水洗: 300.0% 水(50°C), ドラム回転5分間 排浴
- 中和: 100.0% 水(50°C)
- 1.0% 重炭酸ナトリウム
- 2.0% 合成鞣剤, ドラム回転1時間
- 再鞣: 中和終了後, 浴温を50°Cに調整し  
1%再鞣剤 V-B を添加, ドラム回転1時間 排浴
- 加脂は(1)に準ず

(5) グループ VI (VI-A) による再鞣処理

VI-A はカチオン性荷電が強いため、荷電調整のため合成鞣剤(オロタンSN, 補助鞣剤タイプ, ローム・アンド・ハース社製)を併用した。

- 水洗: 300.0% 水(30°C), ドラム回転10分間

クロム鞣しにおけるグルタルアルデヒド処理革の耐汗性におよぼす影響

		排浴	
水洗:	300.0%	水(40°C), ドラム回転5分間	排浴
再鞣:	100.0%	水(35°C)	
	10.0%	再鞣剤(VI-A), ドラム回転1時間	
		排浴	
中和:	100.0%	水(35°C)	
	1.0%	合成鞣剤, ドラム回転10分間	
		排浴	
		加脂は(1)に準ず	

(6) グループVII(VII-B)による再鞣処理

VII-Bはアニオニックな合成樹脂ポリマー鞣剤であるためクロム革の表面電荷を陰イオン性とするため合成鞣剤(オロタンSN, 補助鞣剤タイプ, ローム・アンド・ハース社製)を併用した。

水洗:	300.0%	水(35°C), ドラム回転10分間	
		排浴	
水洗:	300.0%	水(35°C), ドラム回転5分間	排浴
中和:	200.0%	水(35°C)	
	2.0%	合成鞣剤	
	0.5%	炭酸水素ナトリウム, ドラム回転1時間	排浴
水洗:	300.0%	水(45°C), ドラム回転5分間	排浴
再鞣:	100.0%	水(40°C)	
	10.0%	再鞣剤VII-B, ドラム回転1時間	
		排浴	
		加脂は(1)に準ず	

(7) グループVIII(VIII-C)による再鞣処理

浸透を促進するために浴なしで処理を行った。

水洗:	300.0%	水(30°C), ドラム回転1時間	排浴
水洗:	300.0%	水(30°C), ドラム回転5分間	排浴
再鞣:		浴なし	
	10.0%	アルミニウム鞣剤, VIII-C (1:3に希釈)	
		ドラム回転1時間30分間	排浴
		馬掛け一夜放置	
水洗:	300.0%	水(30°C), ドラム回転5分間	排浴
中和:	200.0%	水(30°C)	
	1.5%	炭酸水素ナトリウム(1:10希釈)	
		ドラム回転1時間	排浴
		加脂は(1)に準ず	

(8) グループIX(IX-A)による再鞣処理

ワットルタンニンを使用, 充填性が強く, 浸透性がおそいので高pH, 短浴で処理した。

水洗:	300.0%	水(25°C), ドラム回転10分間	
-----	--------	--------------------	--

		排浴	
中和.再鞣:	10.0%	再鞣剤, ドラム回転20分間	
	80.0%	水(25°C), ドラム回転40分間	
	1.0%	ギ酸, 2回に分注	
		引続きドラム回転1時間	排浴
		加脂は(1)に準ず	

(9) グループX(X-A)による再鞣処理

アルデヒド鞣剤としてグルタルアルデヒド(レルガンGT: ビーエーエスエフ社製, 純度25%)を使用した。再鞣処理の前にギ酸でpH3.5に調整した。鞣剤使用量は5%とした。

水洗:	300.0%	水(30°C), ドラム回転10分間	
		排浴	
再鞣:	200.0%	水(30°C)	
	0.5%	ギ酸(1:5に希釈), ドラム回転5分間	
	5.0%	再鞣剤X-A (1:3に希釈), ドラム回転2時間	排浴
中和:	200.0%	水(30°C)	
	1.0%	ギ酸ナトリウム(1:10に溶解), ドラム回転20分間	
	0.5%	炭酸水素ナトリウム(1:10に溶解) ドラム回転40分間	排浴
		加脂は(1)に準ず	

加脂工程以降の処理は, すべての試料革を次の条件で同一処理を行った。水絞り, 真空乾燥(70°C, 60秒, 送圧0.5気圧), 吊り下げ乾燥(60°C, 5時間), 味入れ, バイブレーションステッキング, 空打ち2時間, ネット張り乾燥を行った。

2.3 試料革の性状

試料革の性状は機械的性質として, JIS K 6550により厚さ, 引張強さ, 7kg荷重時の伸び, 切断時の伸び, 引裂強さを測定し, 銀面割れ時の荷重, 5mm高時の荷重をJIS K 6548により測定した。化学分析はJIS K 6550に準じて行った。ただし可溶性成分の測定は, 脱脂試料を300mlの水(50°C)に浸漬し, 1時間振とうする抽出を3回行った後, 常法どおり行った。脂肪分の抽出溶剤は, n-ヘキサンとした。熱変性温度は示差走査熱量計により熱変性温度( $T_D$ )を測定した。

2.4 人工汗液による耐汗試験

人工汗液はWilliams, Wynnらが天然の汗に近い組成で皮革の耐汗試験に適当なものとして推奨しているアルカリ性汗液(以下, 単に汗液と略記する)を用いた<sup>14)~20)</sup>。組

成は次のとおりである。

グリシン0.1%, 塩化ナトリウム0.5%, 第二リン酸カリウム0.2%, 尿素0.5%, 炭酸アンモニウム0.6%, 乳酸アンモニウム2.4%, pH 8.0

試験片を重量の10倍量の汗液に浸漬し、40°Cの恒温器にて2日間保った後、試験片を引き上げ、液を切ってガラス板に広げ、40°Cの熱風循環式乾燥器中で2日間乾燥した。この処理を1回とし、以下、汗液を更新して浸漬、乾燥を繰り返し、2回、4回、8回、16回処理後の試料について重量、面積を測定した。さらに2.3により厚さ、引張り強さ、7kg荷重時の伸び、切断時の伸び、引裂強さ、銀面割れ時の荷重、5mm高時の荷重、クロム含有量、 $T_D$ 、固着成分を測定した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 グルタルアルデヒド処理の耐汗性への影響

2.1でグルタルアルデヒド処理を行った、各試料革の化学分析値をTable 2に示す。

固着成分は、グルタルアルデヒド前鞣し〜クロム鞣し革は10.28%、クロム鞣し〜グルタルアルデヒド再処理革は7.47%であり、後者は多少グルタルアルデヒドの吸着量が少ない。クロム含有量はグルタルアルデヒド前鞣し〜クロム鞣し革が、3.39%と低い値を示している。これらの試料革に対する耐汗性試験の結果をTable 3に示す。

いずれの試料とも耐汗試験の繰り返しにより、厚さ、重さ、5mm高時の荷重は増大し、他の測定項目はいずれも減少している。すなわち、引張強さ、引裂強さ、伸び、銀面割れ時の荷重の減少により、革の機械的性質の劣化

が明らかである。引張強さの変化率で比較すると、繰り返し浸漬16回においてフルクロム鞣し革66.4<クロム鞣し〜グルタルアルデヒド再処理革71.7<グルタルアルデヒド前鞣し〜クロム鞣し革77.2となる。また銀面割れ時の荷重の変化率は、フルクロム鞣し革73.0<クロム鞣し〜グルタルアルデヒド再処理革79.9<グルタルアルデヒド前鞣し〜クロム鞣し革84.3となる。これらの両変化率はグルタルアルデヒド処理により、機械的性質の劣化が改善されることを示している。しかし、グルタルアルデヒドの処理方法によっても差が認められることも明らかとなった。

耐汗試験によるクロム含有量、 $T_D$ および固着成分の繰り返しによる変化をFig.3に示す。

クロム含有量はいずれの試料ともに繰り返し耐汗試験により低下し、16回繰り返しではいずれも無水物に対し $Cr_2O_3$ として1.92~1.98%となり、汗液未処理に対し45.9~54.9%に低下する。 $T_D$ はフルクロム鞣し革62.1°C、グルタルアルデヒド前鞣し〜クロム鞣し革73.5°Cおよびクロム鞣し〜グルタルアルデヒド再処理革77.2°Cと低下するが、グルタルアルデヒドで処理した革はいずれも70°C以上の $T_D$ を示した。すなわち $T_D$ が70°C以上を示すのは、Fig.3で明らかのように固着成分の含有量すなわち、耐汗試験後に残存しているグルタルアルデヒド固着量の差異により生ずるものと考えられる。グルタルアルデヒドはアルカリ性においてコラーゲンとの結合が比較的安定であり、クロム錯塩がアルカリ性汗液の処理により回数を繰り返すにしたがって溶脱され、16回繰り返しによって各試料ともにほぼ同様のクロム含有量となる。

Table 2. Chemical compositions of the glutaraldehyde treated leather

Sample	Water content (%)	Total* <sup>1</sup> ash content (%)	Chromium* <sup>1</sup> content (%)	Fatty* <sup>1</sup> substance content (%)	Hide* <sup>1</sup> substance content (%)	Soluble* <sup>1</sup> matter content (%)	Soluble* <sup>1</sup> ash content (%)	Bound* <sup>1</sup> * <sup>2</sup> tannis (%)	Tanning* <sup>3</sup> degree	pH
A	18.24	5.64	4.27	5.56	85.29	0.37	0.11	3.25	1.17	3.60
B	19.02	4.46	3.39	6.07	78.12	1.34	0.27	10.28	13.21	3.80
C	18.87	4.89	3.87	7.14	79.61	1.12	0.23	7.47	9.38	3.68

\*1: Based on dry weight %

\*2: Bound tannis=100-(total ash content+fatty substance content+hide substance content+soluble matter content-soluble ash content)

\*3: Tanning degree(bound tannis/hide substance content)×100

A: Full chrome tannage B:Glutaraldehyde pretreatment~chrome tannage

C: Chrome tannage~glutaraldehyde treatment

Table 3. Effects of sweat resistance test with repetition on glutaraldehyde treated leather

Sample Numbers of treatment	Thickness (mm)	Change of weight (%)	Change of area (%)	Tensile strength (kgf/mm <sup>2</sup> )	Elongation at 7kg load (%)	Elongation at break (%)	Tear strength (kgf/mm)	Load at grain crack (kgf)	Load at 5mm height (kgf)
A	0	0.78±0.04(100.0)	100.0	1.32±0.18(100.0)	26.2±4.2(100.0)	43.2±7.4(100.0)	2.07±0.22(100.0)	17.4±1.1(100.0)	6.5±0.5(100.0)
	2	0.92±0.06(117.9)	119.6±2.7	1.13±0.24 (85.6)	20.6±3.8 (78.6)	37.2±5.8 (86.1)	1.71±0.31 (82.6)	15.5±2.2 (89.1)	7.5±1.1(115.4)
	4	0.89±0.04(114.1)	121.4±3.4	0.96±0.17 (72.7)	18.9±3.2 (72.4)	32.6±5.2 (75.5)	1.48±0.28 (71.5)	14.7±1.8 (84.5)	8.1±2.2(124.6)
	8	0.86±0.07(110.3)	112.7±2.9	0.91±0.14 (68.9)	16.8±3.2 (64.1)	30.7±6.6 (71.1)	1.35±0.33 (65.2)	13.9±2.2 (79.9)	7.9±1.8(121.5)
	16	0.89±0.05(108.1)	107.2±2.6	0.85±0.14 (66.4)	15.9±4.6 (60.7)	27.1±5.4 (62.7)	1.29±0.41 (62.3)	12.7±1.9 (73.0)	8.9±2.7(136.9)
	B	0	0.71±0.03(100.0)	100.0	1.14±0.22(100.0)	32.9±5.3(100.0)	61.4±7.7(100.0)	1.47±0.18(100.0)	15.3±2.2(100.0)
2		0.73±0.04(102.8)	108.8±2.7	1.07±0.24 (93.9)	28.3±4.4 (87.3)	56.7±6.9 (92.3)	1.32±0.22 (89.8)	14.3±3.1 (93.5)	5.8±1.7(107.4)
4		0.75±0.06(105.6)	114.2±3.5	1.01±0.15 (88.6)	27.8±3.7 (85.1)	52.6±5.4 (85.7)	1.28±0.15 (87.1)	13.9±2.8 (90.8)	6.2±2.2(114.8)
8		0.74±0.05(104.2)	117.2±4.2	0.92±0.24 (81.6)	25.7±4.0 (79.3)	49.4±6.1 (80.5)	1.21±0.22 (82.3)	13.5±2.8 (88.2)	6.5±1.9(120.4)
16		0.72±0.03(101.4)	109.0±3.3	0.88±0.31 (77.2)	23.9±3.8 (73.8)	46.7±5.5 (76.1)	1.16±0.27 (78.9)	12.9±2.2 (84.3)	6.8±3.0(125.9)
C		0	0.81±0.03(100.0)	100.0	1.27±0.13(100.0)	36.9±5.2(100.0)	64.4±6.8(100.0)	1.82±0.21(100.0)	14.9±1.4(100.0)
	2	0.85±0.04(104.9)	104.5±3.1	1.18±0.20 (92.8)	31.5±5.5 (85.4)	57.0±5.9 (88.5)	1.60±0.34 (87.9)	13.7±2.1 (91.9)	5.9±1.2(109.3)
	4	0.91±0.07(112.3)	107.7±4.1	1.09±0.18 (85.8)	30.7±4.8 (83.3)	53.6±5.8 (83.2)	1.39±0.27 (76.4)	13.0±1.9 (87.2)	6.0±1.4(111.1)
	8	0.87±0.03(107.4)	112.5±3.6	0.99±0.23 (77.2)	28.1±5.0 (76.3)	50.4±3.3 (78.3)	1.32±0.40 (72.5)	12.5±2.8 (83.9)	6.3±1.1(116.7)
	16	0.90±0.05(111.1)	117.3±3.3	0.91±0.16 (71.7)	27.5±3.3 (74.5)	48.6±4.9 (75.5)	1.33±0.29 (73.1)	11.9±1.8 (79.9)	6.6±2.7(122.2)

A:Full chrome tannage B:Glutaraldehyde pretreatment~chrome tannage C:Chrome tannage~glutaraldehyde treatment

( ):Change ratio

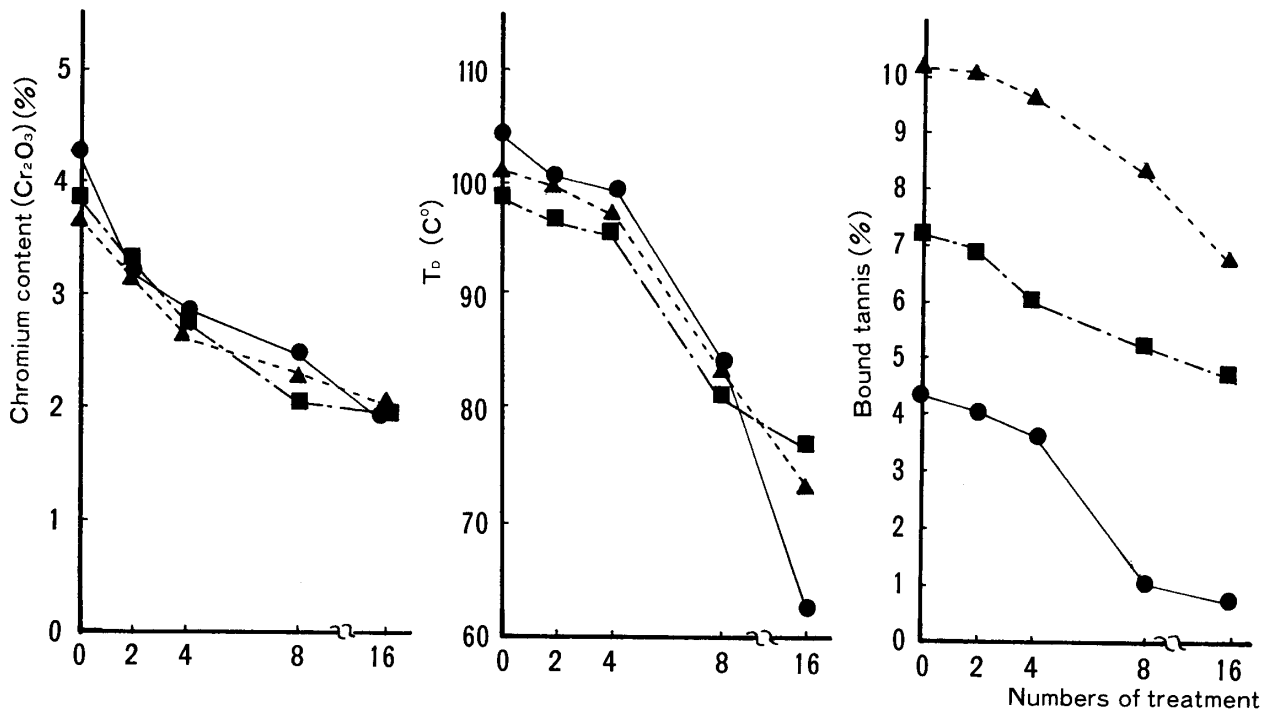


Fig.3. Effects of glutaraldehyde treatment on chromium content,  $T_D$  and bound tannis.

● : Full chrome tannage    ▲ : Glutaraldehyde pretreatment ~ chrome tannage  
 ■ : Chrome tannage ~ glutaraldehyde treatment

Table 4. Chemical compositions of the retanned leather

Retannage agents	Water content (%)	Total* <sup>1</sup> ash content (%)	Chromium* <sup>1</sup> content (%)	Fatty* <sup>1</sup> substance content (%)	Hide* <sup>1</sup> substance content (%)	Soluble* <sup>1</sup> matter content (%)	Soluble* <sup>1</sup> ash content (%)	Bound* <sup>1,2</sup> tannis (%)	Tanning* <sup>3</sup> pH degree	pH
I	18.27	4.78	4.13	7.82	73.15	5.36	0.66	9.55	13.06	3.81
II	18.10	4.38	3.82	7.63	70.43	3.67	0.57	14.46	20.53	3.88
III	18.92	4.77	4.21	6.59	64.63	4.08	0.36	20.29	31.39	3.88
IV	17.56	5.79	5.56	6.98	71.27	2.15	0.82	14.63	20.53	3.55
V	18.84	4.62	3.87	7.31	68.42	3.59	0.38	16.44	24.03	4.30
VI	18.77	4.50	4.12	8.33	69.64	3.20	0.25	14.58	20.94	3.46
VII	18.10	4.60	3.92	7.64	65.66	4.15	0.40	18.35	27.95	3.72
VIII	18.04	9.84	3.14	7.50	73.93	2.21	1.88	8.40	11.36	3.36
IX	18.44	4.47	3.32	7.31	60.23	3.76	0.96	25.19	41.82	3.74
X	18.94	4.73	3.76	8.80	77.20	1.04	0.23	8.46	10.96	3.82
Full chrome leather	18.50	5.86	4.32	5.54	86.37	0.44	0.11	2.23	5.00	3.66

\*1 : Based on dry weight %

\*2 : Bound tannis = 100 - (total ash content + fatty substance content + hide substance content + soluble ash content - soluble matter content)

\*3 : Tanning = (bound tannis / hide substance content) × 100



クロム鞣しにおけるグルタルアルデヒド処理革の耐汗性におよぼす影響

Table 5. Change of properties after sweat resistance test with repetition of retanned leather

Retanning agents	Sweat resistance test	Thickness	Tensile strength	Elongation at 7kg load	Elongation at break	Tear strength
		(mm)	(kgf/mm <sup>2</sup> )	(%)	(%)	(kgf/mm)
I	*	1.10±0.05	1.08±0.27	28.6±5.0	51.7±6.3	2.11±0.61
	**	1.23±0.07 (111.8)	0.71±0.19 (65.7)	21.6±4.4 (75.5)	45.6±5.2 (88.2)	1.78±0.56 (84.4)
II	*	1.22±0.07	1.17±0.31	25.7±6.1	45.0±4.8	2.32±0.57
	**	1.27±0.06 (104.1)	0.88±0.15 (75.2)	18.7±5.7 (72.8)	37.4±4.4 (83.1)	1.72±0.51 (74.1)
III	*	1.25±0.04	1.37±0.23	26.0±3.9	54.1±5.1	2.86±0.66
	**	1.32±0.06 (105.6)	1.08±0.33 (78.8)	19.2±4.8 (73.8)	48.1±4.6 (88.9)	2.56±0.72 (89.5)
IV	*	1.19±0.05	1.43±0.29	27.7±4.8	60.1±6.3	2.65±0.72
	**	1.29±0.07 (108.4)	1.18±0.30 (82.5)	22.7±3.6 (81.9)	56.5±5.6 (94.0)	2.37±0.67 (89.4)
V	*	1.24±0.07	1.38±0.24	20.5±3.2	50.7±4.8	2.10±0.63
	**	1.32±0.12 (106.5)	1.06±0.35 (76.8)	15.0±4.0 (73.2)	43.1±3.7 (85.0)	1.61±0.58 (76.7)
VI	*	1.20±0.04	1.44±0.28	24.4±4.1	56.6±5.2	2.46±0.47
	**	1.22±0.09 (101.7)	1.17±0.21 (81.3)	18.5±6.2 (75.8)	48.9±4.7 (86.4)	2.06±0.51 (83.7)
VII	*	1.27±0.06	1.04±0.24	32.6±4.7	59.0±5.4	1.84±0.34
	**	1.37±0.08 (107.9)	0.88±0.36 (84.6)	27.4±5.5 (84.0)	54.8±6.1 (92.9)	1.62±0.58 (88.0)
VIII	*	1.14±0.04	1.11±0.32	23.8±3.6	52.2±4.7	1.72±0.41
	**	1.28±0.07 (112.3)	0.80±0.22 (72.1)	18.6±4.2 (78.2)	41.1±5.5 (78.7)	1.37±0.30 (79.7)
IX	*	1.38±0.06	1.09±0.27	29.4±3.8	53.2±6.0	1.87±0.23
	**	1.48±0.11 (107.2)	0.91±0.20 (83.5)	24.1±4.4 (82.0)	46.5±5.3 (87.4)	1.52±0.32 (81.3)
X	*	1.07±0.04	1.18±0.18	33.6±3.7	60.8±5.5	2.20±0.47
	**	1.21±0.08 (113.1)	1.01±0.22 (85.6)	28.6±4.3 (85.1)	55.3±4.7 (91.0)	1.82±0.36 (82.7)
Full chrome leather	*	1.14±0.07	1.29±0.34	24.6±1.4	48.5±7.2	2.26±0.74
	**	1.27±0.04 (111.4)	0.94±0.44 (72.9)	17.7±3.7 (72.0)	38.4±6.5 (79.2)	1.62±0.63 (71.7)

\* : Control

\*\* : After sweat resistance test

() : Change ratio = (after sweat resistance test / control) × 100

Table 6. Change of properties after sweat resistance test with repetition of retanned leather

Retannage agents	Sweat resistance test	Load at grain crack (kgf)	Load at 5mm height (kgf)	T <sub>D</sub> (°C)	Chromium content (%)
I	*	12.7±2.1	6.8±0.8	100.5±0.9	4.13
	**	10.4±1.7 (81.9)	8.7±1.1 (127.9)	70.2±0.7 (69.9)	2.14 (51.8)
II	*	13.6±3.0	7.7±1.2	107.2±1.5	3.82
	**	11.4±2.5 (83.8)	9.3±2.0 (120.8)	72.4±0.8 (67.5)	1.95 (51.0)
III	*	14.6±1.2	7.0±1.8	103.8±1.1	4.21
	**	11.7±1.8 (80.1)	8.3±1.4 (118.6)	71.4±0.7 (68.8)	2.12 (50.4)
IV	*	15.8±2.4	7.2±1.1	112.1±0.8	5.56
	**	13.6±1.9 (86.1)	7.5±1.4 (104.2)	73.6±0.5 (65.7)	2.56 (46.0)
V	*	17.3±2.2	7.3±1.2	108.0±1.02	3.87
	**	14.9±2.8 (86.1)	8.8±2.1 (120.5)	67.4±0.9 (62.4)	1.86 (48.1)
VI	*	15.5±3.0	7.6±1.3	106.1±0.7	4.12
	**	12.8±2.5 (82.6)	8.9±1.9 (117.1)	73.2±1.4 (69.0)	1.89 (45.9)
VII	*	12.2±2.2	5.9±1.8	105.2±1.2	3.92
	**	10.8±3.7 (88.5)	7.3±1.6 (123.7)	68.8±0.8 (65.4)	1.90 (48.5)
VIII	*	14.2±3.2	8.7±1.4	109.8±1.2	3.14
	**	11.9±3.2 (83.8)	9.7±3.2 (111.5)	62.8±0.7 (57.2)	1.32 (42.0)
IX	*	13.6±2.4	6.4±1.1	107.6±0.7	3.32
	**	10.9±3.0 (80.1)	7.1±1.4 (110.9)	78.0±1.4 (72.5)	1.79 (53.9)
X	*	13.4±2.8	6.7±0.9	107.1±0.8	3.76
	**	11.1±3.4 (82.8)	7.1±1.5 (106.0)	75.5±0.9 (70.5)	1.80 (47.9)
Full chrome leather	*	19.4±1.9	7.6±0.7	104.3±1.0	4.82
	**	16.3±2.0 (84.0)	9.2±0.5 (121.1)	61.4±0.8 (58.9)	2.02 (41.9)

\* : Control

\*\* : After sweat resistance test

() : Change ratio = (after sweat resistance test / control) × 100

Table 7. Effects of sweat resistance test on various retanned leather

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Thickness	X	VIII	I	●	IV	VII	IX	V	III	II	VI
Tensile strength	X	VII	IX	IV	VI	III	V	II	●	VIII	I
Elongation at 7kg load	X	VII	IX	IV	VIII	VI	I	III	V	II	●
Elongation at break	IV	VII	III	X	I	IX	VI	V	II	●	VIII
Tear strength	III	IV	VII	I	VI	X	IX	VIII	V	II	●
Load at grain crack	VII	IV・V	●	II	VIII	X	VI	I	IX	III	
Load at 5mm height	I	VII	●	II	V	III	VI	VIII	IX	X	IV
T <sub>D</sub>	IX	X	I	VI	III	II	IV	VII	V	●	VIII
Chromium content	IX	I	II	III	VII	V	X	IV	VI	VIII	●

●: Full chrome leather(control) I~X: Retanning agents

1~11: Arrange the change ratio in increasing

しかし、固着成分すなわち残存するグルタルアルデヒドの吸着量により多少T<sub>D</sub>は異なるものの、70°C以上のT<sub>D</sub>に達しているものと考えられる。コラーゲンに鞣剤が吸着する場合、最初に結合した鞣剤の特性が強く現われるとの報告がある<sup>21), 22)</sup>。したがって、グルタルアルデヒド前鞣し〜クロム鞣し革の場合が16回繰り返し後も固着成分が多く、T<sub>D</sub>の低下もいく分少ないものと考えられた。

### 3.2 各種再鞣処理の耐汗性におよぼす影響

グルタルアルデヒド処理が耐汗性の改善に効果的であることが3.1の実験で明らかとなった。前述のように耐汗性改良のためには古くより種々の再鞣剤が試みられているが、同一のクロム革(ウェットブルー)を使用してその効果を比較した検討は行われていない。そこで、再鞣剤をTable 1で記載したように10グループに分け、その代表的なもので処理した後、これらの再鞣試料革について繰り返し耐汗試験を行った。

再鞣処理試料革の化学分析値をTable 4に示す。また、耐汗試験を8回繰り返した後の性状の変化をTable 5, 6に示し、この数値の比較を容易にするために変化率の少ないものから順に並べてTable 7を得た。

以上の結果、試験項目により程度は様々であるが、クロム鞣し革よりも再鞣処理を行うことにより耐汗性は改良されるものと考えられる。特にX(グルタルアルデヒド)は、鞣し効果の指標であるT<sub>D</sub>もX=75.5°Cと高い。したがって、コラーゲン繊維側鎖の塩基性基をグルタルアルデヒド、酸性基をクロム錯塩で封鎖することにより耐汗性は改善されることが明らかとなった。

### 4. まとめ

グルタルアルデヒド処理を併用したクロム革およびタイプの異なる再鞣剤で処理したクロム革の耐汗性を比較し、グルタルアルデヒド処理の効果を検討した。

(1) グルタルアルデヒド処理により耐汗性の向上が明らかとなった。フルクロム鞣し〜グルタルアルデヒド再処理革よりもグルタルアルデヒド前鞣し〜クロム鞣し革の方が汗液16回繰り返し処理後も固着成分が多く、T<sub>D</sub>の低下も少なく耐汗性の改善に有効である。

(2) フルクロム鞣し革よりも再鞣処理を行うことにより、耐汗性が改良されることが認められた。コラーゲン繊維側鎖の塩基性基をグルタルアルデヒド、酸性基をクロム錯塩で封鎖することにより耐汗性は改善されることが明らかとなった。

### 引用文献

- 1) Filachione, E.M., Fein, M. L., Harris, E. H. : J. A. L. C. A., **59**, 378(1964)
- 2) Happich, W. F et al. : J. A. L. C. A., **59**, 448(1964)
- 3) Butz, G.A. : "The Chemistry and Technology of Leather, Vol. II" p.469(1958)
- 4) Bowes, J. H. et al. : J. A. L. C. A., **57**, 625(1962)
- 5) Filachione, E.M et al. : J. A. L. C. A., **54**, 668(1959)
- 6) Filachione, E.M et al. : J. A. L. C. A., **59**, 281(1964)
- 7) Windus, W. : J. S. L. T. C., **47**, 524(1963)
- 8) Bowes, J.H et al. : J. S. L. T. C., **49**, 189(1965)

- 9) Fein, M.L et al. : J. A. L. C. A., **58**, 202(1963)
- 10) Muriel L. Happich et al. : J. A. L. C. A., **60**, 223(1965)
- 11) Happich, W.F et al. : J. A. L. C. A., **58**, 646(1963)
- 12) Seligsberger, L et al. : "The Chemistry and Technology of Leather Vol.II"p. 505(1958)
- 13) 今井哲夫, 角田由美子, 岡村浩 : 家政誌, **41**, 1237(1990)
- 14) Viola, S.J., Fein, M.L., Naghski, J. : J. A. L. C. A., **61**, 661(1966)
- 15) Bowes, J. H et al. : J. A. L. C. A., **58**, 190(1963)
- 16) Williams-Wynn, D. A et al. : J. S. L. T. C., **49**, 407(1965)
- 17) Williams-Wynn, D. A et al. : J. S. L. T. C., **50**, 397(1966)
- 18) Shuttleworth, S. G et al. : Das Leder., **18**, 29(1967)
- 19) Bowes, J. H et al. : J, A, L, T, C., **60**, 275(1965)
- 20) Mitton, R.G et al. : Das Leder, **11**, 285(1960)
- 21) 岡村浩 : 日畜会報, **32**, 99(1961)
- 22) 和田敬三, 岡村浩, 川村亮 : 農化, **36**, 349(1962)