

資料

魚油酸化物で変性されたコラーゲン纖維 を主体としたスエード調不織布の調製

岡村 浩・角田由美子

Preparation of Suede Like Non-woven Fabrics Based
on Collagen Fibers Modified with Oxidized Cod Oil

Hiroshi OKAMURA and Yumiko TSUNODA

1. はじめに

セーム革の代替品として、床皮を利用した窓ふき革¹⁾、クロム・コラーゲン纖維を主体とし、これに適量のコラーゲン纖維と天然および合成纖維を混用した不織布²⁾、セーム革製造の原理に基づいた魚油の酸化物で処理したコラーゲン纖維を主体とした不織布³⁾を調製した。さらに、このコラーゲン短纖維とポリウレタンエラストマーの混合物を織布に含浸・固定させ、ワイヤリングクロスとして使用に適した複合布を調製した^{4),5)}。

本資料では、魚油酸化物で処理されたコラーゲン纖維と他の纖維の混用によるウエップにニードルパンチングを施し纖維交絡体を形成させ、次いでこのコラーゲン短纖維とポリウレタンエラストマーの混合物を含浸・固定させスエード調不織布の調製方法につき検討した結果をとりまとめた。

2. 実験方法

2.1 魚油の酸化物により処理されたコラーゲン纖維の製造⁶⁾

北米産ステアハイド(平均64lbs.)よりえられた床皮のショルダーパートを使用し、既報⁷⁾に記載した方法により脱灰・ベーチング処理を施し、次に示す条件でホルマリン処理、解凍処理、魚油

酸化物による化学的修飾を行った。ただし、再石灰漬け処理は2日間とした。

(1) ホルムアルデヒド処理：脱灰・ベーチング処理を終了した床皮は、その重量の150%水、5%硫酸ナトリウムと共に5分間ドラムを回転し、2%重量のホルマリン溶液を10倍量の水で希釈し、10分間隔で3回に分け添加した。次いで6時間ドラムを回転し、炭酸ナトリウムを適量加えpH8.5に溶液を調整した。さらに2時間ドラムを回転し約10時間ドラム中に浸漬後、10分間流水で洗浄した。

(2) 解凍処理^{8),9)}：ホルマリン処理を施した床皮は、遠心脱水後、網ドラム中で回転しながら温風(35~42°C)を通じ、水分42~45%程度までに半乾燥した。この半乾燥物は解凍機により纖維束の交絡を機械的に分離した。

(3) 魚油酸化物による処理³⁾：解凍処理終了後の重量を基準とし、200%水、10%魚油酸化物、20%タラ油、0.5%炭酸ナトリウムおよびこのタラ油重量に対し10%オレイン酸、1%オレイン酸銅を混合し、ドラム(6 r.p.m.)中で6時間床皮と共に回転した。なお、タラ油はヨウ素価：138.4、酸価：3.6、不溶化物(%)：2.5であった。また、魚油酸化物は前記のタラ油に、その重量の8%オレイン酸、0.5%オレイン酸銅を加え、空気を通じ24時間60°Cに保ち酸化させ

過酸化物価2646meq/kgを含むようになったものを使用した。

ドラム処理を終了した処理物は、そのまま吊し風乾した後、この乾燥重量を基準として1000%水(40°C), 4%炭酸ナトリウム, 1%非イオン界面活性剤と共に2時間ドラム中で回転し、引続き30分間水洗し、遠心脱水した。脱水処理物は小型オーブナーを改造した装置を使用し、叩解と乾燥を同時に行い含水量を35~40%に調整した後、ただちに図1に示す解纖機を通し解纖処理物をえた。この解纖処理物を精錬機に通し、魚油酸化物で処理したコラーゲン長纖維(以下、変性コラーゲン纖維と記載する) 67.4%, およびコラーゲン短纖維(纖維長10mm以下、変性コラーゲン短纖維と記載する) 18.2%をえた。また、変性コラーゲン纖維の性状は、平均纖維長: 2.32cm, 切断時の荷重: 104.7g および切断時の伸び: 31.4%であった。

2.2 ウエップおよびニードリング処理

2.1で調製された変性コラーゲン纖維に木綿、レーヨンおよびテトロンを20%, 40%量小型オーブナーおよびブレンダーを使用して混用し、カードを通過させ10~20 g/m²のウエップを形成させた。次にこのウエップを交互に直交積層させた後、ニードルパンチング処理により機械的に纖維のからみ合いを形成させた。なお、両外層には変性コラーゲン纖維60%混用ウエップ、中間層には変性コラーゲン纖維80%混用ウエップを積層させた。ニードルパンチ数は1 cm²当たり200本、400本および600本とした。なお、混用する纖維はいずれも3cmに切断し、予備ニードルパンチ数は50本/cm²とした。

2.3 不織布の調製

ポリウレタンエラストマーをジメチルホルムアミドに溶解させ33%溶液に調整した後、2.1で調製した変性コラーゲン短纖維をポリウレタンエラストマー重量に対し10%量を徐々に混入し

十分攪拌した。この混合液を浸漬槽に入れ、ニードルパンチング処理を施した積層物(以下、マットと記載する)を浸漬した後、搾りロールにより最終的に35% (重量) 程度の含浸率になるよう調整した後、反応水槽に導入し固定を行った。引続き水槽中で水洗した後、予備乾燥(60°C) および本乾燥(130°C) を行い、両表面を薄く分割除去し、さらにバッティング処理等の仕上げ処理を施し、スエード調不織布を調製した。

2.4 不織布の性状の比較

2.3で調製された不織布は、セーム革あるいは床スエード革の代替品に供するため、次の項目につき測定を革試験法に準じて行った。

(1) 一般的な物理的性質: JIS K 6550により、厚さ、見掛比重、引張強さ、切断時の伸びおよび引裂強さを、ガーレ法(JIS L 1019)により剛軟度を測定した。測定は各不織布7枚につき行い、方向性のある測定項目は縦、横の平均で示し、最小値および最大値を除く中央値の範囲とその平均値を示した。

(2) 吸水度⁴⁾: 試料片(40×100mm²)を蒸留水に浸漬し、浸漬前後の重量差(%)を求め吸水度Iとした。なお、浸漬条件は30分間、25±2°Cとした。さらに3000r.p.m.遠心分離により脱水した後、再び重量を測定し、浸漬前の試料片の重量に対する%を計算し吸水度IIとした。

測定値は(1)と同様に処理した。

3. 結果および考察

3.1 変性コラーゲン纖維の調製

床皮を魚油の酸化物で処理する場合、まずコラーゲン纖維上に油が被膜となって覆うような状態となり、魚油の酸化が水分共存の状態で行われ、同時に酸化生成物がコラーゲンと反応し結合する¹⁰⁾。このため裸皮の中心層まで油を十分に浸透させる必要がある。油の皮組織への浸透

魚油酸化物で変性されたコラーゲン繊維を主体としたスエード調不織布の調製

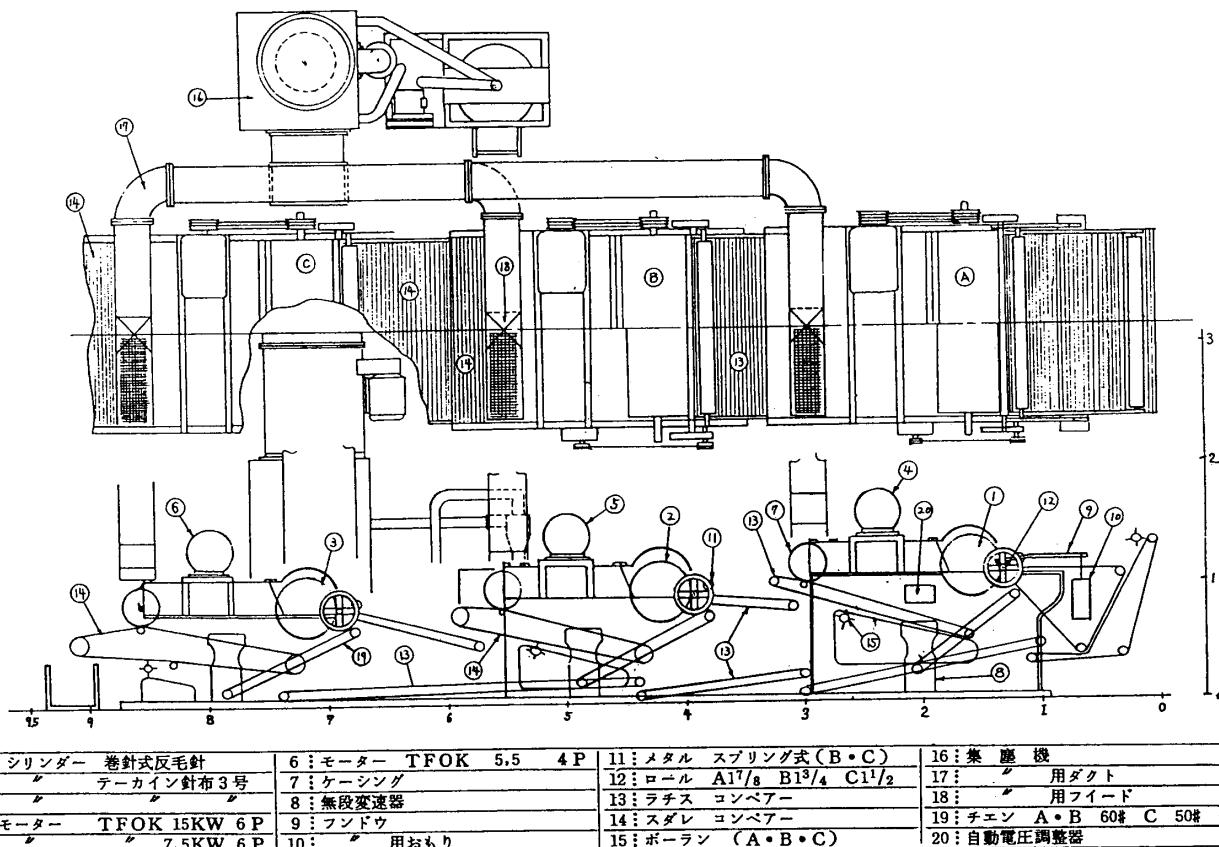


図1 解纖機の概要



写真
解纖機

は容易な工程ではなく、従来はホルマリンで鞣した後、魚油と共に長時間ドラム中で回転した処理物を1週間以上も吊り乾燥を行っていた。本実験によれば、すでにコラーゲン繊維束は解凍工程によりある程度分離されているため、魚油および魚油の酸化物は短時間で均一に浸透した。しかも、空気の流通および接触面積も大きいので、コラーゲン繊維束上での酸化も容易となり処理に要する期間も約8日間程度短縮することが可能となった。

解纖機は図1に示すように、単一解纖装置を3連組合せ連続的に処理が可能なものを試作した。試作に当っては、次の諸点に留意した。

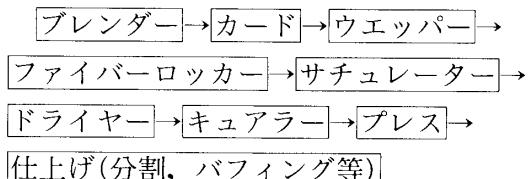
i) Aの針布ロールの動力モーターは、BおよびCより大きくした。AおよびBの動力モーターの負荷が大きくなると自動的に送り込みを留める装置を付ける（モーターの電流をメーターリレーで検知し送り込みモーターを停止する）。

ii) AおよびBの歯ロール（針布）への加圧はバネで調整する。総べての装置の回転部分は、可能な限り密閉式ペアリングを使用し、シャフトは必要以上長くしない。また、チエンおよび歯車には安全カバーを付ける。

iii) A, BおよびCの綿出口に集塵機を取付ける。BおよびCの綿のかき落しは、回転バケの太いものを使用し、綿の廻り付かないようにした。

3.2 不織布の調製

変性コラーゲン繊維を主体とした不織布の調製工程の概要は次のようである。調製上の検討結果を記載する。



(1) 混綿：一般にコラーゲン繊維は紡績用纖

維に較べ繊維が太く（40～50d），短いため変性コラーゲン繊維のみでは、ニードルパンチを施すことが不可能である。このため継ぎとして適当な繊維（本実験では繊維長3cmの木綿、レーヨン、テトロンを使用）を混用する必要があり、その混用量は30～40%が望ましい。したがって、作業性を損わず変性コラーゲン繊維を多量に使用する方法として、変性コラーゲン繊維混用量の異なる多重層構造とした。すなわち、外層に変性コラーゲン繊維60%，中間層に80%を使用する3重積層とした。なお、均一な混綿を行うため供給ラチス上に処定量の繊維を均等に並べ、カードによる処理を数回行った。

(2) ウエップの形成：カードおよびウェッパーにより、重さ10～20g/m²程度の繊維シートを形成させ、直角に走るコンベアー上で振り落し、直交した交互繊維シート（100g/m²程度）を調製した。カードによるウエップは繊維がほぼ一定方向に並び、不織布とした場合には強い方向性を持っているが交互積層することにより、異方性が著しく軽減される。

(3) ニードルパンチング：交互積層された繊維シートに50本/cm²程度の軽いニードルパンチングを施し、以降の工程で取扱いに耐える程度（予備パンチング）の強度を持たせた。次いで(1)で調製した変性コラーゲン繊維量を変えた2種類の繊維シートを3層に重ね250～450本/cm²のニードルパンチングを施す重ね打ちを行った。ニードルパンチングは表裏から交互に同数行い、全パンチ数を200本/cm²、400本/cm²および600本/cm²とした。

(4) 含浸処理：予備試験とし、変性コラーゲン繊維とテトロンを混用したマット（ニードルパンチ数400本/cm²）をウレタン、NBRおよびアクリル系の3種類バインダーを約35%付着した不織布の性状を比較した結果を表1に示した。不織布の強度はバインダー付着量を増大するこ

とで補うことが可能である。両面を分割し厚さ1.2mmとした後、0.9mmに120°C、30秒の条件でプレスした製品の厚さを測定したところ、ウレタン：0.92mm、NBR：0.91mm、アクリル系：0.95mmとなり、アクリル系はセット性に劣ることが判った。また、これが物理的強度にも影響するものと考えられる。変性コラーゲン短纖維を均一にバインダー中に分散可能なものは、ウレタンおよびアクリル系で、NBRは塊状になり使用できなかった。以上の予備試験の結果、マットの含浸にはポリウレタンエラストマーに変性コラーゲン短纖維を添加し含浸液とした。

(5) 仕上げ：表裏両面を厚さ1.2mmになるように薄くスライサーを通して、表面層の凹凸を除去した後、フラットプレスを使用し120°C 30秒間、0.9mmにプレス加工を施した。過度のプレス加工は製品を硬いペーパー状にするため、分割後の厚さの70%程度に調整することが適切であった。表面をスエード調に仕上げるため800m/分以上の高速度で走るサンドペーパーを備えたバフィ

ングマシンを使用し、#240で予備処理した後、次いで#1000により最終的な仕上げバフを行った。

3.3 ウエップおよび製品目付けの変動

2.2および2.3で調製されたウエップ目付、製品目付および製品目付よりウエップ目付（プレス処理後、分割およびバッティング未処理）を差引いて計算される樹脂含有量を表2に示す。ポリウレタンエラストマーのみを使用した場合の含浸率は33.5～36.1%，平均35.3%，これに変性コラーゲン短纖維を混用した場合の含浸率は34.6～44.9%，平均39.9%となり、両者有意差が認められた。すなわち、変性コラーゲン短纖維をバインダー中に混用することによりマットに含浸する樹脂量（変性コラーゲン短纖維をも含む）が同一処理条件でも増加することが認められた。

混用纖維の種類およびニードルパンチ数と含浸率の変化を図2に示す。変性コラーゲン短纖維を混用しない場合は、両者とも著しい変化が

表1 バインダーの種類による不織布の性状の比較

バインダーの種類		ウレタン	NBR	アクリル系
製品の重さ(g/m ²)		364±12	370±23	353±14
厚さ(mm)		0.92±0.03	0.92±0.02	0.94±0.08
見掛比重(g/cm ³)		0.387±0.012	0.394±0.021	0.362±0.009
引張強さ (Kgf/mm ²)	縦	0.86±0.08	0.71±0.14	0.67±0.08
	横	0.89±0.12	0.74±0.09	0.78±0.11
切断時の伸び (%)	縦	43±7	52±6	36±5
	横	54±9	68±11	48±9
引裂強さ (Kgf/mm ²)	縦	3.52±0.24	4.41±0.32	2.79±0.22
	横	3.39±0.17	3.96±0.27	3.01±0.31

各測定値は、5試料の平均値±SDで示す。

変性コラーゲン短纖維は混用せず、バインダーのみの含浸で調製した。

表2 ウエップ目付、製品目付および樹脂含浸量の変動

測定項目	混用纖維	ニードルパンチ数(本/cm ²)			
		200	400	600	
I	ウェップ目付 (g/m ²)	木 綿	477	466	473
		レーヨン	482	474	486
		テトロン	475	466	475
	製品目付* (g/m ²)	木 綿	734	732	738
		レーヨン	739	736	731
		テトロン	736	729	730
	樹脂含有量 (g/m ²)	木 綿	257	266	265
		レーヨン	257	262	245
		テトロン	261	263	255
	含浸率 (%)	木 綿	35.0	36.3	35.9
		レーヨン	34.8	35.6	33.5
		テトロン	35.5	36.1	34.9
II	ウェップ目付 (g/m ²)	木 綿	486	472	472
		レーヨン	480	468	480
		テトロン	477	484	483
	製品目付 (g/m ²)	木 綿	848	826	753
		レーヨン	825	849	746
		テトロン	794	784	739
	樹脂含有量 (g/m ²)	木 綿	362	354	281
		レーヨン	345	381	266
		テトロン	317	300	256
	含浸率 (%)	木 綿	42.7	42.9	37.3
		レーヨン	41.8	44.9	35.7
		テトロン	39.9	38.8	34.6

I : ポリウレタンエラストマーのみ含浸

II : ポリウレタンエラストマー, 変性コラーゲン短纖維による含浸

*含浸, キュア処理, プレス後の未分割処理の試料につき測定

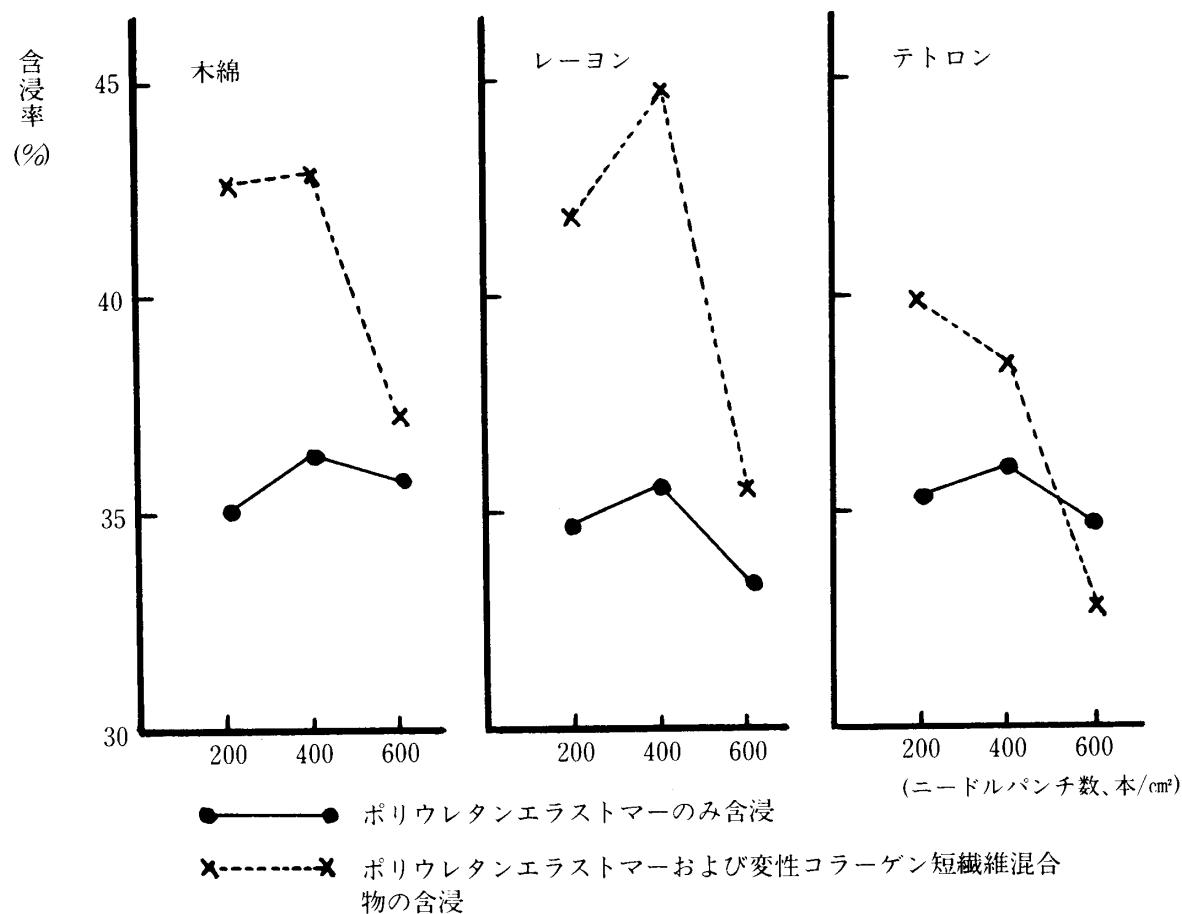


図2 不織布の含浸率におよぼす混用繊維とニードルパンチ数の影響

見出されない。しかし、変性コラーゲン短纖維を混用すると、合成纖維であるテトロンを混用したマットへの含浸率が低い。また、ニードルパンチ数が600本/cm²と多くなると含浸率は著しく低下する。

仕上げ処理後の製品目付、厚さおよび見掛比重を表3に示す。ポリウレタンエラストマーのみ含浸した不織布は、厚さ0.88~0.94mm、平均0.91mm、見掛比重0.648~0.790 g/cm³、平均0.691 g/cm³であった。変性コラーゲン短纖維を混用含浸させた不織布では、厚さ0.96~1.20mm、平均1.04mm、見掛比重0.484~0.568 g/cm³、平均0.558 g/cm³となり、変性コラーゲン短纖維の含浸により、プレス後の厚さの復元が大きく、見掛比重が小さくなる。

3.3 不織布の性状

調製された不織布の機械的性質の測定結果を表4に示す。ニードルパンチ数の増加と共に、引張強さ、引裂強さは大きくなり、切断時の伸びは逆に減少し、ニードルパンチングによる纖維の交絡形成の効果が認められた。また、変性コラーゲン短纖維の含浸処理時の混用により機械的性質が低下する傾向にあるが、その測定範囲を考慮に入れると著しい差異は認められない。剛軟度は官能検査においても変性コラーゲン短纖維の混用により明らかにソフト感が認められスエード調となる。

剛軟度におよぼす混用纖維とニードルパンチ数の影響を図3に示す。木綿、レーヨンを混用した不織布は、変性コラーゲン短纖維をバイン

表3 仕上げ処理後の製品目付、厚さ、見掛け比重の変動

測定項目	混用繊維	ニードルパンチ数(本/cm ²)			
		200	400	600	
I	製品目付 (g/m ²)	木 綿	628	618	622
		レーヨン	614	609	618
		テトロン	631	612	614
	厚 さ (mm)	木 綿	0.92	0.91	0.90
		レーヨン	0.91	0.94	0.92
		テトロン	0.89	0.90	0.88
	見掛け比重 (g/cm ³)	木 綿	0.683	0.679	0.691
		レーヨン	0.675	0.648	0.672
		テトロン	0.790	0.680	0.698
II	製品目付 (g/m ²)	木 綿	581	584	574
		レーヨン	602	573	563
		テトロン	577	574	576
	厚 さ (mm)	木 綿	1.20	1.07	1.01
		レーヨン	1.08	1.02	0.98
		テトロン	1.04	0.98	0.96
	見掛け比重 (g/cm ³)	木 綿	0.484	0.548	0.568
		レーヨン	0.557	0.562	0.563
		テトロン	0.555	0.586	0.600

I : ポリウレタンエラストマーのみ含浸

II : ポリウレタンエラストマー、変性コラーゲン短纖維による含浸

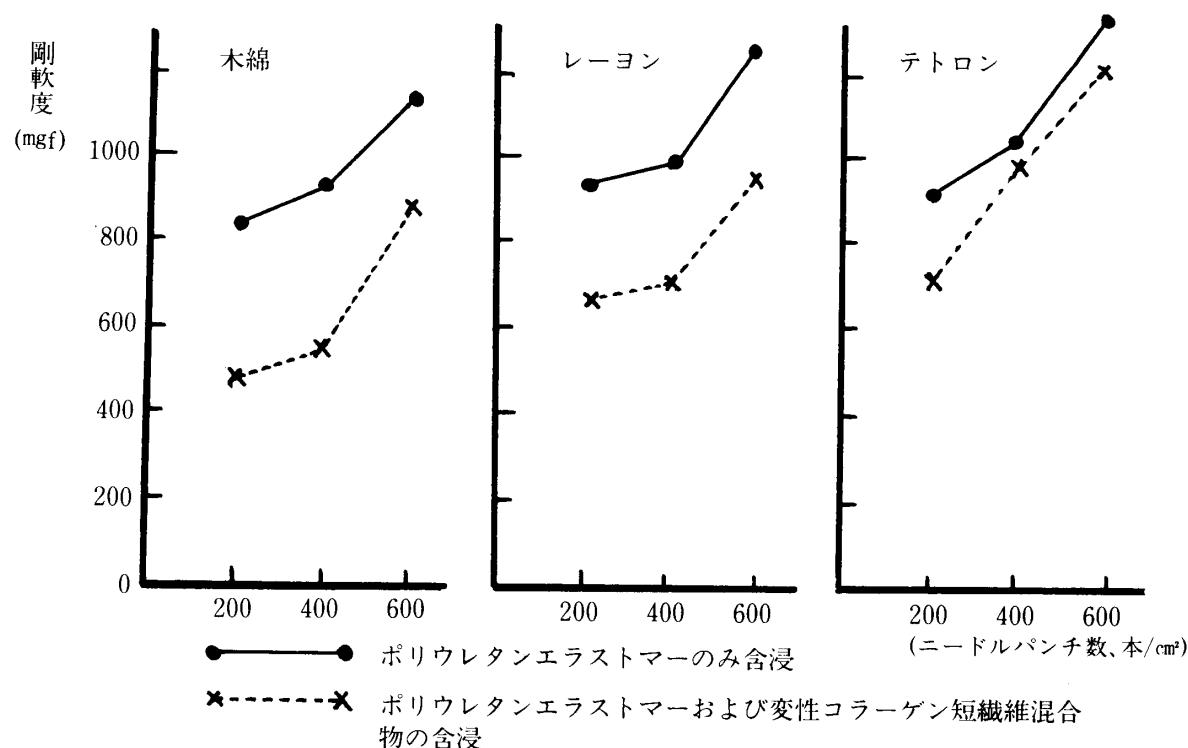


図3 不織布の剛軟度におよぼす混合纖維とニードルパンチ数の影響

魚油酸化物で変性されたコラーゲン繊維を主体としたスエード調不織布の調製

表4 不織布の機械的性質の混用纖維およびニードルパンチ数による変化

測定項目	混用纖維	ニードルパンチ数(本/cm ²)						
		200 範 囲 平均		400 範 囲 平均		600 範 囲 平均		
I	引張強さ (Kgf/mm ²)	木 綿	0.41~0.57	0.46	0.47~0.63	0.57	0.62~0.87	0.71
		レーヨン	0.37~0.56	0.42	0.48~0.70	0.61	0.60~0.81	0.68
		テトロン	0.44~0.62	0.55	0.55~0.82	0.70	0.66~0.88	0.71
	切断時の伸び (%)	木 綿	57.2~68.4	67.2	52.8~66.1	62.5	47.7~63.5	54.2
		レーヨン	54.0~65.1	60.4	49.7~64.7	58.1	50.0~61.8	53.7
		テトロン	53.7~74.2	64.7	50.0~68.4	61.8	42.9~64.0	56.5
	引裂強さ (Kgf/mm)	木 綿	0.86~1.14	0.94	1.07~1.66	1.46	1.87~2.49	2.17
		レーヨン	0.88~1.22	0.97	1.62~2.51	2.27	1.82~2.39	2.06
		テトロン	0.98~1.67	1.33	1.96~2.99	2.52	2.15~3.08	2.35
	剛軟度 (mgf)	木 綿	780~1045	850	880~1030	925	1050~1316	1130
		レーヨン	815~1080	908	830~1120	980	1125~1360	1250
		テトロン	838~1056	980	985~1215	1028	1240~1480	1325
II	引張強さ (Kgf/mm ²)	木 綿	0.33~0.53	0.38	0.41~0.59	0.52	0.55~0.98	0.67
		レーヨン	0.30~0.48	0.36	0.44~0.66	0.57	0.51~0.70	0.62
		テトロン	0.35~0.52	0.41	0.52~0.73	0.62	0.58~0.82	0.68
	切断時の伸び (%)	木 綿	62.8~79.4	72.4	56.3~70.9	66.7	51.6~63.6	59.5
		レーヨン	55.1~75.7	68.3	51.6~68.2	59.1	50.5~64.7	58.8
		テトロン	57.4~72.6	67.8	49.6~66.5	62.3	49.2~64.8	57.1
	引裂強さ (Kgf/mm)	木 綿	0.73~1.09	0.84	1.05~1.44	1.27	1.66~1.97	1.85
		レーヨン	0.81~1.14	0.90	1.26~1.63	1.41	1.45~1.77	1.65
		テトロン	0.80~1.15	1.07	1.52~1.90	1.78	1.84~2.10	1.92
	剛軟度 (mgf)	木 綿	420~575	480	449~640	550	668~845	790
		レーヨン	540~774	628	632~818	695	770~1075	925
		テトロン	626~855	706	788~1080	965	945~1252	1050

I : ポリウレタンエラストマーのみ含浸

II : ポリウレタンエラストマー, 変性コラーゲン短纖維による含浸

ターに混用含浸することにより剛軟度は減少し(柔軟化),ニードルパンチ数400本/cm²以下でその効果が大きい。テトロン混用の不織布では、その効果が少なかった。これは表1および図2に示した樹脂等の含浸率の影響と考えられ、マット間隙に変性コラーゲン短纖維を充填することにより、柔軟化とスエード調顯出の効果が明らかに認められた。

次に調製された不織布の吸水度を表5に示す。ポリウレタンエラストマーのみを含浸した不織布の吸水度Iは215~244%,平均230%,吸水度IIは37~45%,平均41%となり、混用纖維およびニードルパンチ数による差異は見出されなかった。変性コラーゲン短纖維を混用含浸した不織布では、吸水度I:319~340%,平均332%,

吸水度II:41~57%,平均48%となる。すなわち、変性コラーゲン短纖維を含浸することにより、吸水性は1.5倍に増加し(吸水度Iの比較)、水絞り効果(吸水度IIの比較)は1.2倍となるが、セーム革(吸水度I:237%,吸水度II:74%)と比較すれば、吸水性、水絞り効果ともに良好であった。

4. まとめ

魚油酸化物で処理された変性コラーゲン纖維と木綿、レーヨン等の紡績用纖維の混用によるウェップ(20%および40%重量、交互に直交積層させる)を形成させた。次いで変性コラーゲン纖維60%および80%含有するウェップをそれぞれ外層と内層に3重積層とし、ニードルパン

表5 不織布の吸水度の混用纖維およびニードルパンチ数による変化

測定項目	混用纖維	ニードルパンチ数(本/cm ²)						
		200 範 围 平均		400 範 围 平均		600 範 围 平均		
I	吸水度I (%)	木 綿	207~241	232	203~234	215	198~247	236
		レーヨン	216~256	244	192~237	226	214~255	241
		テトロン	198~242	230	184~226	218	181~240	227
	吸水度II (%)	木 綿	33~49	44	32~43	38	36~46	41
		レーヨン	32~45	37	35~50	42	38~50	45
		テトロン	36~47	41	32~46	37	37~48	42
II	吸水度I (%)	木 綿	314~368	327	288~335	319	296~355	334
		レーヨン	327~362	340	290~340	327	326~364	340
		テトロン	311~357	333	332~372	342	305~346	327
	吸水度II (%)	木 綿	46~59	53	50~64	57	42~59	48
		レーヨン	48~62	56	41~55	46	39~54	45
		テトロン	37~52	41	42~57	48	37~48	42

I:ポリウレタンエラストマーのみ含浸

II:ポリウレタンエラストマー、変性コラーゲン短纖維による含浸

魚油酸化物で変性されたコラーゲン纖維を主体としたスエード調不織布の調製

チングにより纖維交絡体を調整した。ただし、ウェップ状態で50本/cm², 3重積層に重ね打ちを350本/cm², 合計ニードルパンチングを400本/cm²とした。次にポリエチレンエラストマーをジメチルホルムアミドに溶解し30%溶液とし、変性コラーゲン短纖維を樹脂等固形物に対し10%(重量)となるよう混用し、含浸することにより、スエード調不織布を製造することができた。

文献

- 1) 岡村 浩・太田博文：特許公報 昭43-2228
- 2) 岡村 浩：特許公報 昭45-15824
- 3) 岡村 浩, 白井邦郎：皮革化学 **25**, 87~94 (1979)
- 4) 岡村 浩：学苑 **No.620**, 1~9 (1991)
- 5) 岡村 浩, 角田由美子, 辻和江, 十倉健郎：

学苑 **No.637** 13~29 (1992)

- 6) H.OKAMURA : U.S.P.3,534,454 (1970)
- 7) 岡村 浩, 白井邦郎：皮革化学 **23**, 15~19 (1977)
- 8) 岡村 浩, 太田博文, 諸橋悠紀治他：皮革化学 **11**, 100~107 (1965)
- 9) 岡村 浩, 埼玉皮革研究会誌 **No.35**, 13~23 (1969)
- 10) H.OKAMURA, K.SHIRAI : J.A.L.C.A **69**, 322~331 (1974)

本研究の一部は、昭和シェル石油株式会社中央研究所よりの研究助成金で行われたものである。なお、不織布製造には造型社佐藤久雄氏の御協力をえた。