

## 透湿性防水革

キーワード：皮革、防水性、透湿性、加脂剤、モノアルキルフォスフェート、XPS

### 概要

近年、皮革製品の高機能化に関する研究が進んでおり、皮革本来の機能である透湿性や吸湿性を保持しながら防水性と柔軟性を付与させる方法が開発されています。この方法は、革と強く結合する官能基をもつ加脂剤（革の柔軟剤で主成分は界面活性剤や油脂）を使用して革を構成する繊維表面を疎水化する方法です。その後、最近リン酸基をもつフッ素系活性剤やアクリル樹脂系化合物などが開発されています。ここでは直鎖モノアルキルリン酸エステル（MAP）を使用し防水性を付与できる事例を、汎用的なモノアルキル硫酸エステル（MAS）を対照として紹介します。

加脂工程において MAP のエマルジョンを水浴中で革の繊維間に浸透処理させ、次に弱酸性浴、50 の条件で界面活性剤分子とクロム鞣しコラーゲン繊維とを繊維表面で強く結合させます。その結果、表 1 に示すように MAP 加脂革の吸湿度や透湿度は従来の革と同程度で、動的防水度は向上しています。こ

こでは、透湿性、吸湿性と防水性のような相反する特性を発現させる機構を表面分析の手法で測定した例を簡単に紹介します。

### XPS による加脂革の表面測定

XPS による表面から数 nm の深さにおける MAP や革の化学状態、元素組成などの測定により、MAP 分子の繊維表面における配向状態を明らかにし、MAP 加脂による天然皮革の性能保持と防水性の発現機構を解明しています。

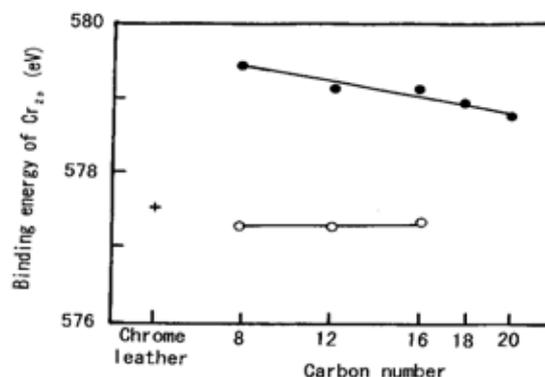


図 1 Cr 光電子の結合エネルギー変化

表 1 透湿性防水性素材や MAP 加脂革の吸湿度、透湿度や防水度

試料	厚さ mm	吸水度*1 g/cm <sup>2</sup>	吸湿度*2 mg/cm <sup>3</sup>	透湿度*3 mg/cm <sup>3</sup> /h	動的防水度*4 min
ゴアテックスA <sup>R</sup>	0.12	0	-	-	700
ゴアテックスB <sup>R</sup>	0.12	0	0	31	-
エントラント <sup>R</sup>	0.15	6	0	6	413
C16-MAP 加脂革	0.93	13	6	16	> 1440
市販ソフト革	0.89	82	4	17	80
MAS 加脂革	0.98	127	7	17	4

\*1：測定方法 JIS K 6550、 \*2：測定方法 JIS K 6544、 \*3：測定方法 JIS K 6549

\*4：測定方法 IUP 10、 -：未測定

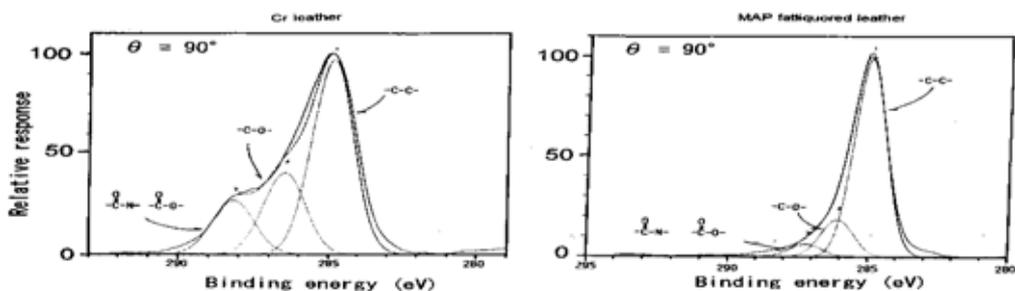


図2 クロム革と C16-MAP 加脂クロム革の C1s スペクトル

図1に加脂革中の鞣剤であるクロムの光電子結合エネルギーと加脂剤のアルキル鎖炭素数との関係を示します。MAP 加脂革のクロムの光電子結合エネルギーは、未加脂革のクロムより大きく、またアルキル鎖炭素数が少なくなるほど大きくなっています。MAS 加脂革では、未加脂のクロムの光電子エネルギーとほぼ同じです。これらの結果から、MAP の結合は、リン酸基とクロムとの配位結合と考えられ、MAS の結合力より大きいことがわかります。

図2には、未加脂クロム革と C16-MAP 加脂クロム革の炭素の光電子スペクトルとその波形解析の結果を示します。炭素の光電子スペクトルは3つのピークが存在し、面積の大きい方からそれぞれ、主としてアルキル鎖に起因する 1) -C-C-, コラーゲンに起因する 2) -C-O-や 3) -C(=O)-O-, -C(=O)-N-などに帰属します。MAP 加脂革のアルキル鎖のピーク面積比は未加脂のクロム革より大きく、他のピークでは減少しています。この結果から、一定の測定厚さ範囲内(3~4nm)でアルキル鎖の存在比が高くなり、逆にコラーゲンは低くなったことを示唆しています。さらに、表面から深さ方向への元素組成分析などの測定結果から、MAP 分子は繊維表面で立ち上がった状態で密に配向していることが推察され、図3のような模式図が考えられます。

MAP 加脂されたフィブリル表面は、アルキル鎖で覆われ疎水性ですが、内部は親水性

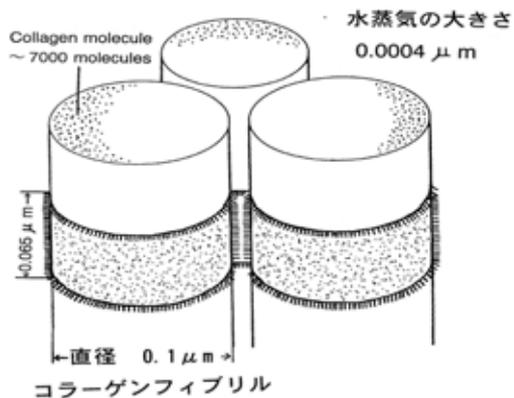


図3 繊維表面の MAP 分子配向模式図

であると思われます。MAP 単分子層の厚さは数 nm であり、直径が 100nm のコラーゲンフィブリルの大きさに比べると無視できる程度に薄いことから、フィブリルの間隙を充填しません。水蒸気の大さは約 0.4nm とされており、フィブリル表面の間隙から親水性の繊維内部に浸透してコラーゲンに吸着し、フィブリル間隙を移動できることが推測されます。これらが吸湿度や透湿度などが保たれている原因と説明できます。

一方、MAP 加脂でフィブリルの親水性部分が疎水基で覆われ、革の臨界面張力は 33mN/m にまで疎水化されています。フィブリル表面は水の表面張力(72 mN/m)より十分低いことから液体の水は繊維間隙に浸透することができなくなったと考えられます。

参考文献

- 1) 佐藤恭司：皮革科学、51、45(2005)