

透湿性，防水革，－その機能とメカニズム－

Waterproof and Water Vapor Permeable Leather - Mechanism of Appearance of Those Properties -

佐藤 恭司*
Kyoji Sato

(2006年6月2日 受理)

キーワード：皮革，動的耐水度，透湿性，吸湿性，表面分析，加脂，モノアルキルリン酸エステル

1. はじめに

皮革素材に耐水性を付与させる最近の方法として、水に分散させたアクリルポリマーをコラーゲン繊維間に充填する方法、フッ素化合物や結合性加脂剤などで処理する方法などが実用化されている。皮革を構成するコラーゲンは親水性で耐熱性や耐アルカリ性が低いために、製造工程は弱酸性の水浴中で室温から60℃未満の浴温で処理されねばならない。皮革に優れた耐水性を付与させるためには、温和な条件で皮（生皮）または革（鞣し後）繊維と耐水剤を化学的に強く結合させて繊維表面を疎水化したり、繊維間に耐水剤を充填させて水の浸入を防ぐ必要がある。

ここでは、クロム革の加脂工程において結合性加脂剤としてモノアルキルリン酸エステル（MAP）を使用し、透湿性や吸湿性を保持しながら防水性と柔軟性を同時に与える方法を紹介する。著者はこれらの発現要因としてリン酸基とクロムとの配位結合でMAPがクロム革と強く結合することにより、コラーゲンフィブリル表面が疎水性のアルキル鎖に覆われて疎水化することを明らかにした。すなわち、X-ray Photoelectron Spectroscopy（XPS）を用いた表面分析の手法で、MAPと多用されているアルキル硫酸エステル（MAS）とを比較しながら、クロム革との結合やアルキル鎖の配向状態を明らかにした¹⁾。MAP加脂革の性質は次の通りである。C14-C16の直鎖アルキル基を有するMAPで加脂したクロム革は疎水化され、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²⁾、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^{3,4)}。またMAP加脂革は柔軟性に優れていた⁵⁾。これらの性質と革繊維構造の関係についても説明する。

2. 加脂剤分子とコラーゲン構造

加脂と皮革の構造との関係を理解しやすくするため、革繊維構造と加脂剤分子の大きさの関係を紹介する。コラーゲンフィブリルは、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が多数連なり集合したもので、直径は30～500nm程度である。Heidemann⁶⁾によると、図1の牛革断面の透過型電子顕微鏡写真からコラーゲンフィブリルは直径約100nmの比較的均一な大きさで同一方向に配列しており、このコラーゲンフィブリルには約7000本のコラーゲン繊維

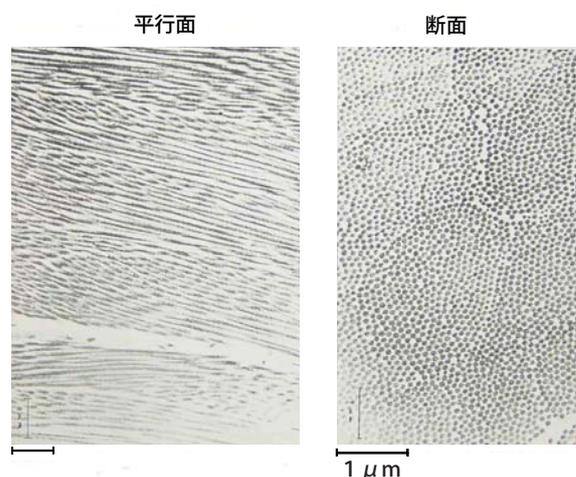


図1 牛革繊維断面の透過型電子顕微鏡写真⁶⁾

* 皮革試験所 皮革応用系

が束になっている。一方、牛革銀面（表面）の走査型電子顕微鏡写真を図2に示すように、断面の構造とは異なっており、直径30～60 nm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。

加脂工程では、加脂剤ミセルを分散した温水浴中で革を攪拌して繊維内部にミセルを浸透させる操作が行われている。加脂剤ミセルの大きさが25nmより大きい場合はコラーゲンフィブリル間に浸入できないことが報告されている⁷⁾。コラーゲンフィブリル間に浸入したミセルはギ酸など酸の添加で分解する。ミセルを構成する界面活性剤分子は繊維表面で疎水性基を表面に向けて結合し、ミセルに内包された中性油は疎水化されたコラーゲンフィブリル表面を均一に覆うようになり、繊維同士の潤滑油の役目を果たす。

界面活性剤結晶のX線回折法で得られた分子長を参考にして、MAP分子のおおよその長さは、室温で液体のC8-MAPの約1.2 nmから、固体のC20-MAPの約3.0 nmの範囲にある。炭化水素鎖の直径は約0.2～0.3 nmである⁸⁾。ミセルの大きさとその浸透可能な間隙や界面活性剤の大きさから、加脂剤の結合場所としてコラーゲンフィブリル表面が最も重要と考える。

3. XPSによる皮革の表面分析

(1) 革試料

加脂剤はアルキル鎖長の異なるMAPおよびMASと中性油として牛脚油を乳化したものを使用した。これらの加脂剤でクロム鞣し牛革を常法で加脂した。革中の中性油や未結合の遊離油分や水分はXPS測定を妨害し、高真空条件で実施される装置を汚染するために脱脂処理および真空乾燥後、乾燥雰囲気中で保存した。一方、柔軟性の評価には脱脂処理をしていない中性油の存在する革を使用した。

(2) 加脂革のXPS測定

(A) クロム革との結合

XPS測定において、試料に照射した軟X線は内部まで到達するが、奥深くにおいて発生する光電子は表面に届くまでに試料に吸収されてしまうので、有機物では表面からせいぜい数nm程度の深さで発生した光電子だけを測定しているにすぎない。さらに試料の角度を変化させることによって、深さ方向で元素分布を測定することもできる。高分子化合物表面の疎水化など、表面の特性に影響を及ぼす厚さは一般に数nm以下⁹⁾といわれており、皮革繊維表面の疎水化を検討する手段としてXPS測定法は有効であると思われる。

MAPとMAS加脂革の銀面を使用してXPS測定を行

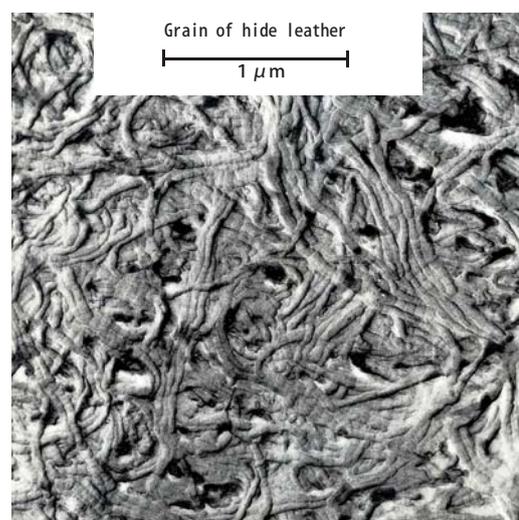


図2 牛革銀面の走査型電子顕微鏡写真

い、得られた窒素やクロム元素の光電子結合エネルギーの違いから、MAPやMASとクロム革との結合性の違いを明らかにした。すなわち、MAP加脂革のクロムの光電子結合エネルギーは、未加脂革のクロムのそれより大きく、またアルキル鎖炭素数が少なくなるほど大きくなった。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あった。これらの結果から、MAPはそのリン酸基とクロムとの配位結合によって結合していることがわかった。

次にコラーゲンのアミノ基やアミド基とMAPの間では電子の移動を伴う相互作用は認められなかったが、MASの硫酸基は窒素元素の電子密度を低下させた。以上の測定結果から、MAPとクロム革は結合力の強い配位結合で、MASでは結合力の弱いイオン結合でアミノ基などと結合していることは明らかである。

Maldolado¹⁰⁾も硫酸化油と皮革との結合はイオン結合や疎水的相互作用が中心で、硫酸化加脂剤分子は繊維表面で横たわった状態を提示している。

(B) MAPの革表面における配向

X線の入射角度を変えてXPSを測定し、加脂革表面の深さ方向におけるコラーゲンの相対量を測定した。コラーゲンの指標として窒素の光電子量を深さ方向において測定した結果を図3に示す。

測定結果は窒素の光電子量/炭素の光電子量(N/C)として光電子の脱出角度との関係を示している。脱出角度が浅くなるほど、すなわち測定深さが浅くなるほどMAP加脂革のN/Cは低下した。また脱出角度90°ではアルキル鎖炭素数の増加に伴ってMAP加脂革のN/Cは低下した。N/Cの低下は、測定深さの範囲でコラーゲンタンパク質に由来する窒素元素量の減少およびアルキル鎖に起因する炭素元素量の増加を意味し

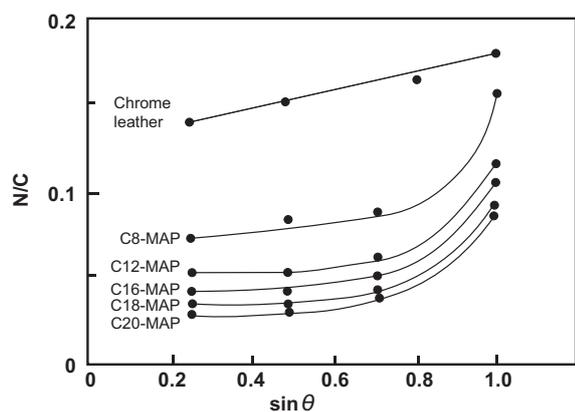


図3 MAP加脂革の窒素光電子の角度依存性

ている。アルキル鎖が横たわった状態を仮定すると炭化水素層の厚さは約0.2～0.3 nmであり、後で述べる測定深さの約1/10であり、鎖長によるN/Cの大きな低下は考えにくい。脱出角度45° ($\sin\theta = 0.7$) 以下ではMAP加脂革のN/Cはほぼ一定になり、コントロールのクロム革より大幅に低下した。それぞれの鎖長においてN/Cは脱出角度45°では90°の約1/2であった。したがって、アルキル鎖は立ち上がって炭素元素の層は厚みを持っていると推察される。

(C) 測定深さとアルキル鎖配向

コラーゲンの窒素元素から発生する光電子が、その上にあるMAP分子によって弱められる程度からMAP分子の層の厚さを算出した。すなわち有機材料中の光電子の平均自由行程に関する密度の関数式で信頼性があるとされているRobertsの式¹¹⁾から、光電子の平均自由行程(測定深さ)を求め、さらにコラーゲン繊維表面の窒素元素から発生した光電子のスペクトル強度とアルキル鎖炭素数との関係式¹²⁾からMAP分子で形成される層の厚さ(分子長さ)の算出を試みた。

光電子の脱出角度が90°において、窒素元素の光電子平均自由行程、すなわち測定深さは加脂革表面のアルキル鎖の密度が液状パルミチン酸 ($\rho = 0.85$, 70°C)¹³⁾、結晶ポリエチレン ($\rho = 0.96$)¹⁴⁾に同じと仮定して算出したところ、それぞれ3.74 nm, 3.34 nmであった。一方、クロム革の密度を0.60¹⁵⁾とすれば測定深さは4.23 nmであった。したがって、加脂革のXPS測定において、3.34～4.23 nmの深さの測定が行われている。

次に、繊維表面のアルキル鎖の配向状態を検討するために、アルキル鎖の密度を $\rho = 0.85$ (液体)、 $\rho = 0.96$ (固体)と仮定した場合に、繊維表面上における脂肪酸分子の長さの文献値⁸⁾と測定値との比較からアルキル鎖の配向の解析を試みた。XPSの測定結果から算出されたMAP分子長さとして文献値の脂肪酸分子長さとしてアルキル鎖炭素数との関係を図4に示す。

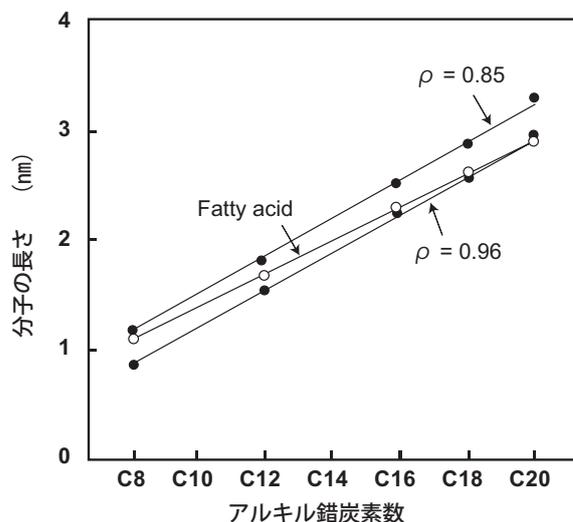


図4 XPS測定で算出したMAP分子及び脂肪酸分子長さの文献値とアルキル鎖炭素数との関係
●：MAP分子、○：脂肪酸分子

脂肪酸が液体 ($\rho = 0.85$) の場合は、アルキル鎖長の短いC8-MAPやC12-MAPが液状脂肪酸の分子長に接近し、C14以上では結晶 ($\rho = 0.96$) の脂肪酸の分子長に接近した。この結果から、加脂革上のMAPアルキル鎖はアルキル鎖炭素数の違いによって密度が異なっていることが示唆された。すなわち、炭素鎖が短くなるほど側面の凝集力が弱まり、分子運動の自由度が増していわゆる膨張膜が形成される。一方、飽和炭素鎖が長くなる(C14以上)と、側鎖間の強い凝縮力のため密に配列して堅い凝縮膜を形成する¹⁶⁾。これがアルキル鎖長による疎水性や柔軟性の違いの一因となっていると考える。文献値としての脂肪酸分子の長さとして測定されたMAP分子の長さもほぼ同じであったことから、MAPは革の繊維表面で、大きな角度で立ち上がって、単分子層を形成していると考えられる。

4. 繊維表面の疎水化と種々の機能性との関係

(1) 革繊維に結合したMAPの模式図

MAP加脂革のXPS測定によりMAP分子はコラーゲンフィブリル表面でクロムと配位結合で結合して、アルキル鎖は単分子で立ち上がった状態で配列することが示唆された。この状態の模式図を図5に示す。

コラーゲンフィブリルを重金属で染色して電子顕微鏡で観察すると、幅65 nmの縞模様が観察されることから、この部位にMAP分子が集中的に結合していることが考えられる。縞模様以外の表面は極性基の数が少なく疎水性である。MAP加脂したフィブリル表面の極性基は疎水性のアルキル鎖で覆われるために疎水化

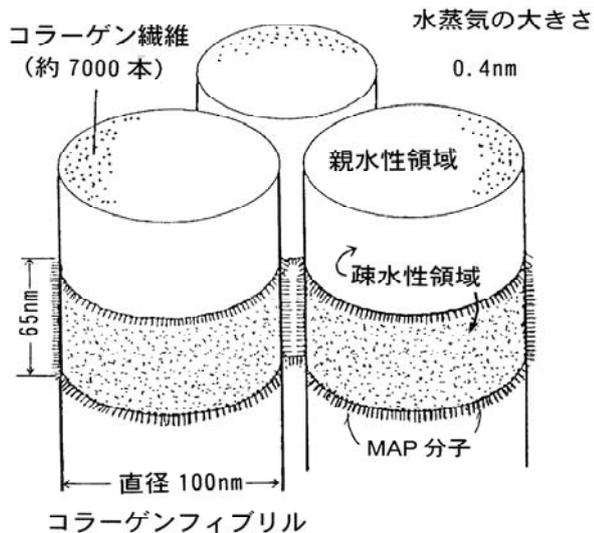


図5 コラーゲンフィブリルとMAPの結合模式図

されるが、繊維内部は親水性が保持されていると思われる。コラーゲンフィブリル表面で結合したMAP単分子層の厚さは数nmであり、コラーゲンフィブリルの直径(100nm)の大きさに比べると無視できる程度に薄いことから、繊維間隙を充てんしない。一方、水蒸気の大きさは0.4nmであるとされており、水分子は親水性の繊維内部に浸透してコラーゲン分子に吸着されたりフィブリル間隙の移動が容易であることが推測される。C16-MAP加脂草では臨界表面張力(γ_c)が32.5 mN/mとポリエステル表面と同程度まで疎水化され²⁾、水の表面張力(72 mN/m)より十分低いことから水は繊維間隙に浸透することができないことが予測される。繊維表面エネルギーの低下により繊維同士の相互作用力が低下して柔軟性にも影響を及ぼすことが考えられる。

そこで、加脂草の耐水性、吸湿性、透湿性、吸放湿速度や柔軟性などの機能性を測定した結果を紹介する。

(2) 動的耐水性²⁾

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。

加脂草の耐水性はIUP-10(動的耐水度試験法)で評価した。すなわち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6に測定結果を示すように、MASや市販硫酸化油による加脂草では1時間以内に水が透過したが、24時間後においてもMAP加脂草、エントラント®やゴアテックス®は水の透過が認められなかった。このようにMAP加脂草の耐水性は市販透湿性防水素材と同程度であった。

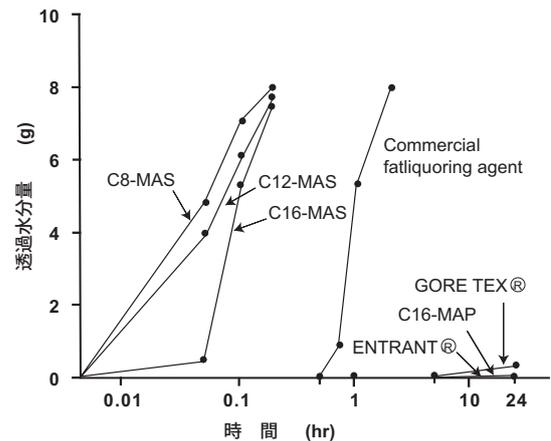


図6 各種加脂草および透湿性防水素材の動的耐水度試験結果

表1 MAP加脂草と種々の革素材および透湿性防水素材の吸水度、吸湿度や透湿度

素材	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	13	41.9	16.1
塗装牛甲革	42	29.0	9.4
ガラス張り牛甲革	39	26.0	7.8
靴用豚素上げ裏革	202	38.5	14.4
靴用豚塗装裏革	18	42.8	16.3
靴用成牛裏革	188	33.1	9.3
合成皮革	62	2.5	1.2
ゴアテックス®	0	0	31
エントラント®	6	0	6

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

さらにアルキル鎖長の異なるMAP加脂草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で加脂した草では数分～30分以内で水が浸透したが、C14以上で24時間以上浸透しなくなった。またMAP加脂草の場合に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が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。

(3) 透湿性、吸湿度および吸水性^{2,3)}

MAP加脂草、市販の革および透湿性耐水素材の吸水度、吸湿度、透湿度の測定結果を表1に示す。

MAP加脂草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の条件、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、天然皮革の優れた機能性である吸湿度や透湿度は保持されたことは明らかである。

一方、吸水度は市販革より大幅に減少した。図7に

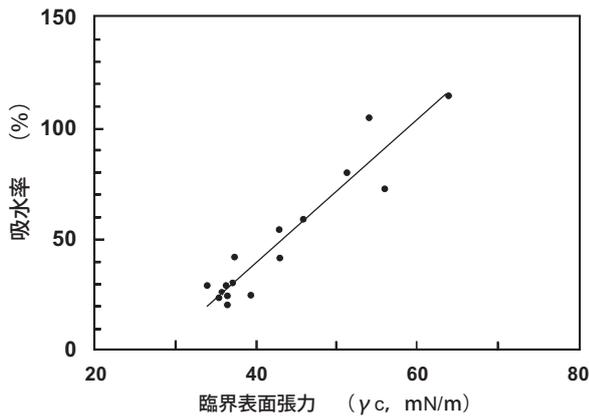


図7 吸水率と臨界面張力との関係

は吸水率と γ_c との関係を示す。

MAP 加脂革の吸水率は γ_c の低下に比例して減少し、繊維表面の疎水化で水の浸透が減少したことがわかった。皮革の吸水率は測定方法が簡単で、疎水化度の指標になり得る。

(4) 遊離油分が吸湿性に及ぼす影響³⁾

加脂革中の中性油や未結合の活性剤など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が推測され、MAP 加脂革の測定結果を紹介する。図8には相対湿度が 35, 65, 95 % (20 °C) における吸着平衡水分率と遊離油分量との関係を示す。

95 %RH における平衡水分率は遊離油分量の増加にともなって低下し、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。高い相対湿度で吸着する水は空隙内部に比較的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ためである。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った。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が大きいと考えられる。また中性油の使用量は 1.4 % 程度でも十分柔軟効果を発揮し、それ以上使用しても加脂革の柔軟性は変わらなかった。一方、吸湿度測定と同じ試料革において透湿度はほぼ同じであり、遊離油分量の影響はなかった。

(5) 吸湿速度、放湿速度³⁾

人間の蒸れに関する感覚は、次の環境に移行する時間的変化、すなわち吸湿速度や放湿速度に敏感であり、靴の測定例が報告されている¹⁷⁾。そこで吸・放湿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

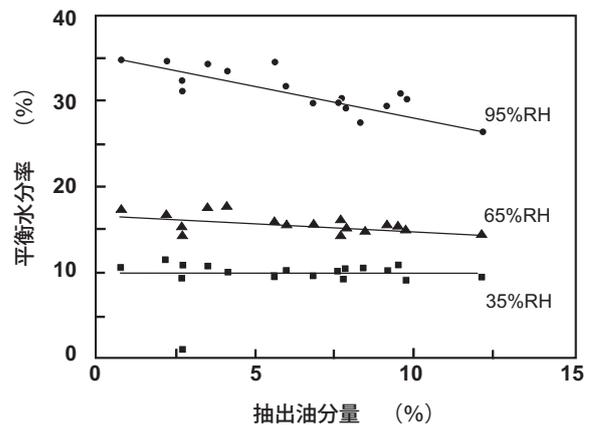


図8 吸着平衡水分率と抽出油分量との関係

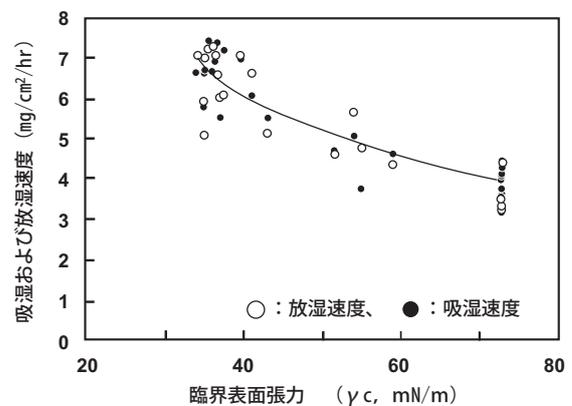


図9 MAP 加脂革の吸湿速度及び放湿速度と臨界面張力との関係
 γ_c の値が低くなるほど疎水性は増加する

る。吸湿速度、放湿速度はそれぞれ吸湿度測定方法の温度と湿度条件において、測定開始後 2 時間における乾燥革の吸湿量および吸湿平衡に達した革からの放湿量で示した。吸湿量や放湿量と γ_c との関係を図9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。この結果は疎水性のポリエステル布は極めて早く、親水性の大きな綿繊維は吸湿の初期速度が遅いという報告¹⁸⁾と同様の傾向を示した。

(6) MAP 加脂剤の柔軟効果⁵⁾

MAP 加脂革は柔軟性にも優れていた。ソフト革の風合いを評価するにあたり、柔軟性に対する寄与度の大きな因子は“曲げ”と“伸び”で両者を合わせると 74 %であった¹⁹⁾ことから、機器測定と官能検査を実施して MAP の柔軟効果を評価した。そこでアルキル鎖炭素数の異なる MAP と MAS で加脂した革の柔軟性について評価した結果を図 10 に示す。

ここでは曲げ抵抗力の測定結果を紹介する。曲げ抵

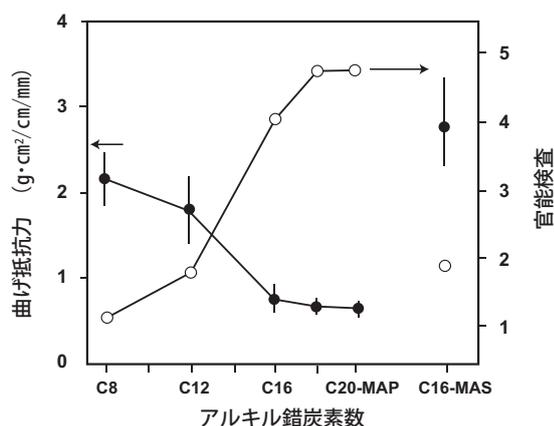


図10 MAP, MAS 加脂革の曲げやすさの評価
 官能検査：5 = 最も曲げ柔らかい
 1 = 最も曲げにくく曲げ硬い
 ○：官能検査結果 ●：機器測定結果

抗力はアルキル鎖炭素数増加に伴って低下した。すなわち、C12 から C16 の間で曲げ抵抗力は 1/2 に低下した。MAP 加脂革の柔軟性はアルキル鎖炭素数の増加に伴って向上し、C16 以上でほぼ一定となると判断される。C16 の MAP と MAS を比べた場合、MAP の柔軟効果が大きいことが明らかである。これらの結果は MAP 加脂による疎水化の測定結果と同様の傾向であり、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った。MAP 加脂による柔軟化効果の要因として、疎水化とアルキル鎖の配向が大きく貢献していることがわかった。

一方、MAP 単独で加脂したときは、中性油を加えた場合より柔軟性は劣っていた。革中の中性油分量と柔軟性との相関性はあまり認められなかったことから、中性油は柔軟効果に必要なが上限があることがわかっている⁵⁾。過剰の中性油は、空隙を充填して吸湿性を損ない、使用量は必要最小限度にすべきである。

5. まとめ

クロム革を結合性加脂剤で加脂することによって、天然皮革本来の特性である吸湿性や透湿性を損なわず優れた耐水性や柔軟性を付与する方法と表面分析の手法によってその発現や加脂効果などのメカニズムを明らかにした。結合性加脂剤の革との結合でコラーゲンフィブリル表面が高度に疎水化されたことがもっとも大きな要因であった。未発表であるが、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、長期間放置した革は、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っている。本稿が皮革以外の分野の仕事の一助となれば幸いである。

参考文献

- 1) K. Sato and Y. Sato: J. Soc. Leather Technol. Chem., **84** (2000) p.138
- 2) 佐藤恭司：皮革化学, **34** (1988) p.211
- 3) 佐藤恭司, 増岡岑夫：皮革化学, **41** (1996) p.173
- 4) 佐藤恭司, 増岡岑夫：皮革化学, **41** (1996) p.221
- 5) 佐藤恭司：皮革化学, **35** (1989) p.15
- 6) E. Heidemann.: Fundamental of Leather Manufacture., Eduard Roether KG, (1993) p.29
- 7) A. D. Covington and K. T. W. Alexander: J. Ame. Leather Chem. Assoc., **88** (1993) p.241
- 8) 堀口 博：新界面活性剤, 三共出版(株) (1975) p.19
- 9) T. Hirotsu, J. Appl. Polym. Sci., **24** (1979) p.1957
- 10) F. Maldolado and A. Garcia Espantaleon: XIX IULCTS, Melbourne (1989)
- 11) R. F. Roberts D. L. Allara, C. A. D. N. Pryde, D. N. E. Buchanan and N. D. Hobbins: Surf. Interface Anal., **2** (1980) p.5
- 12) 多留康矩, 高岡 京：高分子論文集, **43** (1986) p.549
- 13) 稲葉恵一, 平野二郎：新版脂肪酸化学, 幸書房 (1981) p.40
- 14) 岡田正和：分子性結晶, 幸書房 (1975) p.72
- 15) C. E. Weir: J. Soc. Leather Trade. Chem., **36** (1952) p.155
- 16) 飯高洋一：脂質 I, 共立出版 (1970) p.399
- 17) W. Dieschlag, W. M. Limrock, and V. Mauderer: J. Ame. Leather Chem. Assoc., **71** (1976) p.293
- 18) K. Hong, N. R. S. Holies and S. M. Spivak: Text. Res. J., **58** (1988) p.697
- 19) 汐崎久芳, 中村 蔚, 奥村 章：皮革化学, **26** (1980) p.127