

氏名	久保知義 くぼともよし
学位の種類	農学博士
学位記番号	論農博第353号
学位授与の日付	昭和47年1月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	皮革に及ぼす加熱の影響に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 上坂章次 教授 西川義正 教授 小野寺幸之進

### 論文内容の要旨

近年製靴工業において、その底付に高温加硫圧着式の採用が多くなり、その結果、皮革のもつ耐熱性、とくに水分の少ない時点におけるそれが大きな問題となっている。

本論文はこの問題を基礎的に検討したもので、その主なる結果はつぎのごとくである。

1. 皮革はそのじゅう剤の如何にかかわらず  $140\sim 160^{\circ}\text{C}$  の熱処理によってその物理的性質に変化を生ずる。しかしこの際、ジルコニウム、植物タンニン、クロムの順に劣化が少ない。

2. この熱変化には水分含量の影響が大きく、その多い場合は、じゅう剤架橋によるコラーゲン・ミセル安定化作用も、その構造破壊を防ぎきれない。加脂を行なった皮革には熱抵抗性が現われ、またこの際水分による影響も少なくなる。

3. 乾熱処理後のものからえた水抽出物中の蛋白質は、生皮の場合でも、 $100\sim 160^{\circ}\text{C}$  処理ではあまり認められず、 $190^{\circ}\text{C}$  処理になってはじめて顕著になる。しかし十分になめされた皮革ではこのような現象は認められない。このように結合したじゅう剤は、この乾熱処理によって失われぬが、金属でなめした皮革では遊離酸根だけは多くなり、その pH が多少下がる。

4. 乾熱時のコラーゲン線維はじゅう剤の有無にかかわらず  $130^{\circ}\text{C}$  を頂点とする  $50\sim 200^{\circ}\text{C}$  の範囲にわたって大きな吸熱ピークを持つが、この間に熱天秤による重量変化は認められず、窒素気流中での示差熱分析によっても、この吸熱ピークは変らない。以上のことから少なくとも  $190^{\circ}\text{C}$  以下の変化はコラーゲンの分解によるものではなく、そのミセル構造の融解に基づくものと考えられる。したがってじゅう剤によるミセル安定化作用は湿熱時ほど著明でないにしても乾熱時でも、その起こっていることがわかる。

5. 皮革に熱を加えた場合、当然その内部への伝わり方すなわち熱伝導率が問題になるが、皮革は多孔性であるほど熱の伝わり方は遅くなり、これを消去するような原因の多いほど速くなる。速くする因子の大きいものは水分であり、じゅう剤、加脂がこれに次ぐ。

6. コラーゲン線維の偏光顕微鏡下での複屈折性は、明らかに水分含量の多いほど、また高温であるほ

ど減少する。じゅう剤による影響は植物タンニン革、ジルコニウム革では水分30%以上、加熱温度 130°C 以上では生皮と変わらないが、クロム革はこれらより、はるかに安定である。

7. 各種皮革の水分含量を5~100%と段階的に変化させた試料について熱変性温度を測定した結果、生皮の場合は水分減少とともにその熱変性温度は直線的に上昇するが、ジルコニウム革、植物タンニン革では、水分含量 40~60%まではこの熱変性温度は湿熱（水分 100%以上）の場合と全く変わらず、水分含量がそれ以下になってはじめて熱変性温度は直線的に上昇する。したがってこの場合70~80%以下の水分では、なめしたもののの方が生皮より熱変性温度が低いという現象が現われる。このことは、ことに植物タンニン革では水分含量40%以上の水は全く熱変性温度に関係のないことを示すもので、じゅう剤の新しい一つの作用を示唆しているように思われる。

8. いずれの皮革も20%以下の水分含量になると急速に熱変性温度は上昇し、5%付近ではこれは 140~150°C に達し、生皮の場合とも一致した。

以上の結果を総合して著者は、従来皮革の品質判定として用いられてきた熱収縮温度の測定は湿熱変化のみをみているもので不十分なものとして、また、なめしの反応の耐熱性上昇と脱水反応とに分けてみると、両者は、じゅう剤の種類により必ずしも一致せず、したがって耐熱性上昇のみを皮革の品質判定とすることは片手落であり、新たに熱変性温度曲線をも加えるべきことを強調している。

#### 論文審査の結果の要旨

皮革の熱変性には湿熱変性と乾熱変性とがあり、前者についてはすでに多くの研究がなされているが後者については従来研究は非常に少なく、その本質も解明されていない。近年製靴工業において底付に高温加硫圧着式が採用されるにいたり、この研究の重要性は大いに増してきている。

本研究はこの問題を基礎的に検討したものである。すなわち各種皮革を乾熱処理したときのその物理的性質の変化を詳細に観察し、さらに皮革の特色の一つである熱伝導性の本質について研究した。また熱変性に伴って起こる皮革のコラーゲン線維の偏光顕微鏡による複屈折性の消失現象を、なめしの種類と含水量の多少に関連して追求し、最後に密封式の示差熱分析装置を用いて含水量を漸次変化せしめた代表的な皮革試料について、その熱変性温度を測定し、これらを生皮のそれと比較した。その主なる成果はつぎのごとくである。

1. 皮革は乾熱で処理すると、その物性に变化を生じ、この変化はコラーゲンの結晶部の融解に基づくミセル構造の変化に起因する。この乾熱によるミセル構造破壊に対するじゅう剤と水分の影響を比較すると後者の方が大きい。また乾熱における実際のペプチドの分解は 190°C 以上にならないと起きない。

2. 皮革を加熱した場合に起こるコラーゲンの結晶構造の変化を、偏光顕微鏡によって、その複屈折性を観察した結果、明らかに水分含量の高いほど、また高温であるほど結晶構造は破壊され、そのためにその複屈折性の消失が認められる。この場合のなめしによる影響については植物タンニン革とジルコニウム革は生皮と変わらないがクロム革は、これらよりはるかに安定であった。

3. なめしの反応を生皮の耐熱性上昇と脱水効果に分けてみると両者はじゅう剤の種類により必ずしも一致せず、従来からいわれている耐熱性上昇のみが皮革の基準でないことが明らかとなり、皮革の熱変性

温度と水分との関係曲線がなめしの効果判定の新しい一つの指標となる。

以上のように本研究は、従来顧られなかった皮革に対する乾熱の影響を物理学的ならびに化学的に詳細に検討し、皮革の品質判定に新知見をもたらしたもので、畜産学ならびに皮革工業の実際に貢献するところが大きい。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。