

学位論文題名

クロム高吸着鞣製法の開発に関する研究

学位論文内容の要旨

製革工場のここ10数年来の技術的最大課題は、クロム鞣製で排出されるクロム量をいかに減少させるかであり、環境保全の他に省資源の観点からも、確固たる方策が世界的に待たれている。その方策としては、クロム鞣剤を皮に効率良く吸収させると共に鞣製後の水洗等で革から離脱するクロムも削減できる「クロム高吸着鞣製」が、比較的簡便で、かつ設備も改善せず実施できるので、実用面からも有効な技術と考えられる。本研究では、ヘキサミンがクロム高吸着促進性を示すのを見出したことを踏まえ、このヘキサミンの性質を利用したクロム高吸着鞣製技術の確立を目的として体系的な研究を行った。まず①層別クロム分布への二次式の適用②クロム吸着に及ぼす準備作業とピッキングの影響③市販クロム高吸着促進剤の効果について検討を行った。次いで、ヘキサミンをクロム高吸着促進剤として利用する技術について①鞣皮性②クロム高吸着促進機構③ピッキングへの適用④塩基化剤としての使用⑤衣料革に対するクロム高吸着促進鞣製試験について検討した。得られた結果は以下のようにまとめられる。

1. 革内におけるクロムの分布状態を表現する方法として、層別クロム分布への二次式の適用(以下、二次式近似法と記述する)を試みた。これは、クロム高吸着鞣製を検討する時、特に革のクロム分布状態の評価も併せて検討することが重要な要素であるためである。その結果、層別クロム分布に対する二次式近似法は、変動係数5%以下で適用できることがわかった。このことから、二次式の二次の項の係数を用いて、クロム分布の形状を表すとともに、この数値をクロム分布の均一性を示す指標として利用できることを認めた。
2. 脱毛石灰漬において使用する水酸化カルシウムおよび水酸化ナトリウムの使用量の増加はクロムの吸着性を高めるが、水酸化ナトリウムはほとんど影響しなかった。一方、再石灰漬を行うと、著しくクロム吸着性が高まることがわかった。これは、コラーゲン繊維の分離が進み、クロムの分子鎖間における架橋結合がより安定な高次構造を形成することによると推論した。
3. 脱灰・ベーキングに先立つ水洗、あるいは脱灰・ベーキングに使用する塩化アンモニウムおよびパンクレアチンの使用量の増加は、クロム吸着性にほとんど影響しないことが分かった。ピッキングで使用する塩化ナトリウムおよび硫酸ナトリウムは、使用量が約3%まではクロム吸着性を低下させるが、4.5%以上では塩化ナトリウムが低下させなくなるのに対し、硫酸ナトリウムは更に低下させた。一方、ピッキング終了時の液のpHが高いほど、またピッキング時間が短いほどクロムの吸着性は高まった。これは、ピッキング終了時の液のpHが低いほど、またピッキング時間が長いほど皮の中心部のpHが低くなり、皮とクロム錯体の電的反発が強くなるため、ク

ロムの皮への浸透が妨げられると考えられる。酸類としてはリン酸、アジピン酸およびフタル酸の使用が、クロム吸着性を著しく高めることを確認した。

4. アミンおよびカルボン酸塩を主成分とするクロム高吸着促進剤は、クロム吸着性を高めるが、革のクロム分布の均一性は劣る。他方、アルデヒド類を主成分とするものでは、アミン塩、カルボン酸塩よりもクロム吸着性は劣るが、比較的均一なクロム分布を示す。このように、アミン塩、カルボン酸塩とアルデヒド類のクロム高吸着促進剤は、それぞれ異なる特徴を持っていることが明らかとなった。
5. ヘキサミンの鞣皮性およびヘキサミンとクロム鞣剤との相互作用を検討した結果、ヘキサミンの分解反応は、比較的容易に始まるが、反応終了までには長時間を要した。しかし、皮粉が共存すると、分解時間が短縮された。これは、皮粉がヘキサミンの分解を促進するためと考えられる。また、皮粉の熱変性温度の上昇は非常に遅かった。一方、溶液の温度が高いほど、また硫酸の添加量が多いほど、ヘキサミンの分解反応が促進され、皮粉の熱変性温度の上昇は速くなった。クロム鞣剤の共存は、硫酸酸性下においてヘキサミンの分解反応を速めた。他方、ヘキサミン-クロム鞣液では、かなり高いpHにおいてもクロムが沈殿しにくくなることを確認した。
6. ヘキサミンあるいはホルムアルデヒドによる単独鞣製では、革の熱変性温度は両者ともほとんど同じであった。しかし、クロム鞣剤を併用すると、革のクロム含有量はほとんど同じであるにもかかわらず、ヘキサミンの添加でホルムアルデヒド共存の場合より著しく高い熱変性温度が得られた。このことは、ヘキサミンの分解生成物であるメチロールアミンがクロム錯体に配位するためと推論した。
7. ヘキサミンをピッキングに使用し、通常より少ないクロム鞣剤の使用量でクロム鞣製を行うと、ピクル皮の熱変性温度と鞣液のpHは上昇した。また、鞣製残液のクロム量が著しく減少した。革はクロム含有量が少ないにもかかわらず、熱変性温度が高く、革の品質面でも通常と同程度のものが得られた。更に、革から離脱するクロム量を低下できることを確認した。
8. クロム鞣製においてヘキサミンを用いて塩基度上昇を行うと、従来の炭酸ナトリウムによる方法に比べ、鞣製残液のクロム量および鞣製後の各工程において革から離脱するクロム量が著しく減少した。また、革のクロム含有量が増加し、熱変性温度は約10℃高くなり、柔軟な製品革を得られることが分かった。
9. 衣料革のクロム鞣製に塩基度上昇剤としてヘキサミンを用いると、通常の方法に比べ、鞣製残液および革から溶出するクロム量が約70%削減された。また、製品革はクロム含有量が多く、熱変性温度は約10℃高くなった。クロム分布はわずかに不均一となるが、品質にほとんど影響を与えないことを確認した。

以上の結果から、ヘキサミンをピッキングで使用した場合、得られる革はクロム含有量が少ないにもかかわらず熱変性温度が高く、革から離脱するクロムも低下できた。ヘキサミンをクロム鞣製の塩基度上昇剤として使用すると鞣製残液のクロム量および革から離脱するクロム量も減少できた。衣

料革の製造試験からヘキサミンをクロム鞣製の塩基度上昇剤として利用するクロム高吸着鞣製の実用化が可能であると考えられた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 近 藤 敬 治
副 査 教 授 葛 西 隆 則
副 査 教 授 佐 野 嘉 拓
副 査 教 授 服 部 昭 仁

学 位 論 文 題 名

クロム高吸着鞣製法の開発に関する研究

本論文は図 21、表 48、引用文献 142 を含み、4 章からなる総頁数 117 の和文論文である。別に参考論文 31 編が添えられている。

製革工場における近年の最重要課題は、クロム鞣製工程から排出されるクロム量の削減にある。このことは環境保全および省資源の観点から世界的にも焦眉の課題である。その方策として、1) 浴量、温度、pH など鞣製条件の再検討 2) 鞣製残液から水酸化ナトリウムによってクロムを回収し、これを再利用 3) 鞣製残液の循環利用 4) クロム鞣剤の吸尽率向上と結合力の強化（以下クロム高吸着鞣製法と記述）が検討されている。これらのうち、設備の大幅な改善を必要としないクロム高吸着鞣製法が比較的簡便なものとして実用化が期待されている。本研究はヘキサミンの性質を利用したクロム高吸着鞣製法の開発について検討したものである。研究成果は以下のようにまとめられる。

1. クロム高吸着鞣製法によって得られる製品革の品質評価に当たっては革中のクロム分布状態の評価が重要な要素となるため、従来、視覚的な判断に依存していたクロム分布の数値化を試みた。革中におけるクロムの分布状態は2次関数によって表示でき、その2次の項の係数が均一性を示す指標となり得ることを明らかにした。
2. クロム鞣製に先立つ準備工程がクロム吸着に及ぼす影響について検討した。コラーゲン線維の細線維への分離および酸性アミノ酸をブロックしているアミド結合の切断をもたらす再石灰漬はクロムの吸着に大きな効果をもつが、脱灰・ベーチングはほとんど影響しないことを確認している。浸酸工程では浸酸終了時におけるpH および用いる酸の種類がクロムの吸着量に影響することを明らかにした。

3. 市販のクロム吸着促進剤の効果について検討した。アミンおよびカルボン酸塩を主成分とするものではクロムの吸着性を高めるが分布の均一性は劣ること、他方アルデヒド類を主成分とするものではクロムの吸着性はアミンやカルボン酸塩より劣るが分布の均一性は優れていることを明らかにした。
4. ヘキサミンとクロムとの相互作用の検討から、ヘキサミンの分解反応は皮粉の共存によって促進されることを見出した。ヘキサミン共存クロム鞣液では高いpHでもクロムが沈殿しにくくなることを確認した。このことはクロムとコラーゲンとの結合力を高める上で大きな意義をもつものであり、ヘキサミンの有効性を実証したものである。
5. 浸酸工程へのヘキサミンの使用はクロム鞣製におけるクロム使用量を削減でき、かつ革からの離脱クロム量を低下できることを確認した。一方、製品革の品質は従来法のものと同色のないものが得られることを明らかにした。
6. クロム鞣製においてヘキサミンを用いて塩基度上昇を行うと、炭酸ナトリウムを用いる従来法に比べ鞣製残液のクロム量および鞣製後の各工程における離脱クロム量を著しく減少できることを明らかにした。また、上記の結果に基づいた工場規模の衣料革製造試験において、クロム分布はわずかに不均一となるが、品質にはほとんど影響しないことを確認した。また、鞣製残液中のクロム量および離脱クロム量が従来法より約70%削減されることを実証した。さらに、本法は鞣しの尺度である熱変性温度を約10℃高めることを明らかにした。これらのことはヘキサミンの分解過程で生ずる中間生成物がクロム錯体とコラーゲン分子とで形成される高次構造の安定化への寄与によるものと推論している。

以上のように、本研究は製革工場排水からのクロム量削減の課題に取り組み、ヘキサミンを用いるクロム高吸着鞣製法によって排水中のクロム量を削減できることを明らかにした。ヘキサミンを利用する方法は、日・米・加・独・豪から計10件の特許を取得しており、学術的な評価に加え実用面からも高く評価される。

よって審査員一同は、水谷茂章が博士（農学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認めた。