

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：34517

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23700872

研究課題名(和文) 皮革塗膜の接合性を高める生分解性ポリマーを用いた新機能性バインダーの研究

研究課題名(英文) New functional binder for leather material by using biodegradable polymers having bondability and antibacterial activity

研究代表者

竹本 由美子 (TAKEMOTO, Yumiko)

武庫川女子大学・生活環境学部・助教

研究者番号：90581926

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、PVAの接着性とキトサンの抗菌性に着目し、両ポリマーのブレンド溶液を皮革用のバインダーに用いた場合の有用性について検討をおこなった。塗膜の剥離を防ぐ効果は、空気プラズマ処理によって改善され、また、カビの発生や抗菌性についても、キトサン含有によって効果が期待できることがわかった。溶液の粘性も考慮すると、PVA:キトサン=6:4のブレンド比が最適であると考えられる。研究から、PVA-キトサンブレンド溶液が、良好な接合性及び抗菌性を有するバインダーとして有用であり、水の影響を受けやすく取り扱いの難しいとされる皮革に利用することで、皮革に生じる問題を防ぐことが期待できる成果を得た。

研究成果の概要(英文)：This study was investigated usefulness as the binder for leather by using biodegradable polymer blend solution of PVA with adhesive property and chitosan with antibacterial efficacy. It was found that plasma treatment on surface of the leather was useful as the effect of the binder to prevent the paint remover by testing flexing endurance. While the leather is easy to get moldy, it was revealed to reduce the growth of mold in the leather by coating the blend solution on the surface. Further, an antibacterial property was effective by the admixture of chitosan into PVA. As a result, the most effective blend ratio of PVA and chitosan was 6 to 4 which can satisfy all properties. It was expected to prevent the problem about leather material by using biodegradable polymer blend solution of the PVA/chitosan blend solution.

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：生活科学・生活科学一般

キーワード：キトサン ポリピニルアルコール 皮革 生分解性 抗菌性 耐屈曲性 バインダー

## 1. 研究開始当初の背景

### (1) ポリビニルアルコール

近年、液晶ディスプレイ用偏光フィルムの主材料としての需要が多いポリビニルアルコール(以下 PVA)であるが、その他にもアスベスト代替用繊維補強材、紙や木材などセルロース系物質の接着剤や補強剤として利用されている。また、PVA は合成高分子の中でも特異な水溶性ポリマーであり、さらに生分解性を有する数少ない合成高分子でもある。

### (2)キトサン

天然高分子の中でセルロースに次いで生産が多く、エビやカニの甲殻類の殻、昆虫の外殻成分であるキチンを加水分解して得られるキトサンは、希塩酸、有機酸水溶液などに容易に溶解し、高分子電解質であることから、生物資源として有望視されている。さらに、生体適合性、無毒性、生体内吸収性などの機能を有し、安全性や生分解性の点で優れた天然高分子である。しかし、高コストであるため生分解性材料としての利用は少なく、今後の利用増大が望めればコストダウンにもつながり生物資源としての利用拡大にも繋がる。

### (3)皮革

皮革は、丈夫で多くの機能性と審美性を兼ね備え、自然が創り上げた最高の天然素材として現在も変わらずに愛好されている。しかし、他の天然繊維素材に比べ、皮革素材の取扱いや保管には注意を要し、色落ちや他の衣類への移染、水によるシミや風合いの変化、カビの発生などの問題が多く生じるため汎用性に劣る。しかし、皮革はファッション性の高い素材であり、衣料はもちろんインテリア素材としても多種多様なところへの利用が望まれ、消費者の需要と期待は大きく、皮革の物理的・化学的研究が求められている。

### (4)本研究の背景

自身がこれまで取り組んできた PVA - キトサンブレンド溶液及びフィルムの研究内容を踏まえ、その応用として本研究では、PVA の優れた接着性とキトサンの抗菌性に着目し、PVA - キトサンブレンド溶液を、皮革への塗膜(顔料、各種仕上げ剤)との接合性を高めるバインダーとして有用ではないかと考えた。皮革への塗装は、製品革の最終的な品質性能を決定する重要な作業であり、よって皮革と塗膜の結合を助けるバインダーには高い性能が要求され、塗膜の剥離や顔料の色褪せ及び色移りなどに起因し問題となることから、折り曲げても塗膜が亀裂、剥離することなく、伸びが大きく、耐屈曲性に優れたバインダーが望まれる。また、皮革は水の影響を受けやすくカビの発生率が高く、このことが皮革素材の取扱いを難しくさせている。よって、これらの皮革に生じる問題を

未然に防ぐことができ、抗菌性および生分解性を兼ね備えた機能性バインダーの創製が、取扱いの難しいとされる天然素材の普及に繋がるものと期待できる。

## 2. 研究の目的

皮革製品において、最終的な品質性能を決定する塗膜との接合に使用されるバインダーや接着樹脂には、合成高分子材料が使用されていることが多い。そこで本研究では、PVA の接着性とキトサンの抗菌性に着目し、製品革の最終的な品質性能を決定する塗膜(顔料、各種仕上げ剤)と皮革を接合するバインダーに、PVA - キトサンブレンド溶液を用いた場合の有用性について明らかにし、優れた接合性、抗菌性及び生分解性などの機能性をバインダーに付与することによって、塗膜の剥離やカビの発生など、皮革に生じる問題を未然に防ぎ、取扱いの難しいとされる天然素材の普及に繋がる研究とする。

## 3. 研究の方法

### (1)力学的物性

牛ヌメ革や牛革の床革を皮革試料として、ブレンド比の異なる PVA(NAKARAI、重合度 2000、20wt%) - キトサン(HUNAKOSHI、カチオン化キトサ、10wt%)ブレンド溶液(PVA のみ、1:9、2:8、3:7、4:6、5:5、6:4、7:3、8:2、9:1、キトサンのみの 11 種類)を塗布し、両ポリマーのブレンド比による力学的強度の違いを、引っ張り試験機(島津、AUTOGRAPH IS-500)を用いて測定した。

また、ブレンド比の異なる PVA - キトサンブレンド溶液を塗布した後、顔料を塗布した皮革試料を作成し、その塗膜の剥離のしやすさについて、科学研究費にて購入した耐屈曲性試験機(大研科学精器製作所、FOM-120)を用い、100 回/min の速度で 10 時間屈曲させ、その表面や接着面の状態を、同じく購入したデジタルマイクロスコープ(HIROX、KH-1300)を用いて観察をおこなった。

さらに、空気プラズマ処理による親水性の付与及びエッチング効果によって繊維材料の接着性が向上することから、低温灰化装置(IPC、Model-1005B、Air100sccm、5min)を用いて皮革への低温プラズマ処理による親水化及びエッチング効果による接合性についても同様に観察した。

### (2)抗菌性・防かび性

天然素材は水分の影響を受けやすく、湿度の高い日本ではカビ等の発生が問題となることが多い。特に皮革は、天然素材の中で最も水分の影響を受けやすく、手入れを怠るとカビが発生してしまう。初期段階ではカビの除去も可能であるが、革内部まで浸透してしまうと完全な除去は困難である。

本研究で作成した PVA-キトサン溶液をバインダーに用いた場合の、皮革の抗菌性について明らかにするため、カケンテストセンタ

ーに SIAA シェーク法による抗菌性試験を依頼した。SIAA シェーク法とは、表面積  $32 \pm 5 \text{cm}^2$  の試料を菌液 10mL 入れ、35 で振とう培養し生菌数を測定し、対照試料上の生菌数との増減値差を対数により求める方法である。試料は、PVA-キトサン溶液をフィルム状にしたものを試験した。

また、実際に高湿度状態でのカビの発生についても実験をおこなうこととした。デシケーターに 800ml の蒸留水を入れた高湿度環境中に、床面にブレンド比の異なる PVA-キトサン溶液を塗布した各皮革試料を設置して、一定期間後のカビの発生状態をデジタルマイクロスコープで確認した。尚、水デシケーター内でのカビの発生は、事前に予備実験をおこないカビの発生を確認した。また、これらの実験をおこなうにあたり、皮革素材に塗布する溶剤として、保湿剤や撥水剤がある。これらを使用した場合の、カビの発生への影響について同じく高湿度下での実験をおこなった。

### (3) 生分解性

皮革は天然素材であり生分解性を有するが、バインダーや接着樹脂には生分解しない合成高分子が使用されている。そこで、本研究で用いた PVA-キトサン溶液の生分解性についても検討をおこなうこととした。

試料は、PVA とキトサンのブレンド比が異なるブレンドフィルムを作成し、それらを土壤に埋没させて、1 ヶ月毎に取り出し、土壤の微生物による分解を確認するため、デジタルマイクロスコープをもちいて表面の状態を観察し、微細な部分は走査電子顕微鏡（日立、S-310）によって観察した。土壤は、微生物が多く含まれる水田の土と、養分が多く含まれる畑の土を使用し、それぞれをプランターに準備して、試料を土壤表面より約 5 cm 下に埋没させ、1 日毎に一定量の水分を与えた。

## 4. 研究成果

### (1) 力学的物性

PVA-キトサンブレンド溶液を皮革に塗布した状態の試料について、力学的な強度を引っ張り試験機を用いて測定したところ、ブレンド溶液を塗布した方が強度は高くなった。また、PVA 含有量の増加にともなって強度も高くなることから、やはり PVA 膜層が形成されていることで、その層の強度が塗布した試料自体の強度に反映されたと考えられる。

また、ブレンド溶液を塗布後、顔料を塗布した皮革試料の塗膜の剥離について、耐屈曲試験機で試験したところ、ブレンド溶液を塗布しただけではそれほど大きな変化は見られなかった。よって、ブレンド溶液を塗布後、空気プラズマ処理を施し、その上から顔料を塗布したところ、図 1 のように剥離の状態に改善が見られた。プラズマ処理は、試料表面に活性化されたガスを吹き付けることで加

工等に使用されるが、試料表面は微細にエッチングされる（削り取られる）ことから、これを利用して皮革試料表面を加工し、顔料との接合性を高めることができるのではないかと考えた。その結果、空気プラズマ処理を施すことによって、塗膜の剥離が生じにくくなり、本研究におけるプラズマ処理の有効性が確認できた。

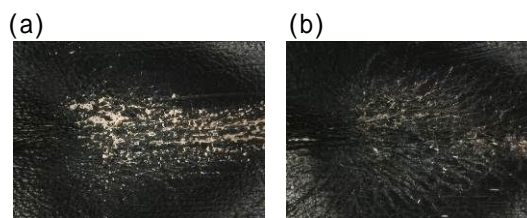


図 1 耐屈曲性試験機による 10 時間後の各試料表面の剥離の状態

- (a)ブレンド溶液塗布無し  
(b)ブレンド溶液塗布あり

### (2) 抗菌性・防かび性

本研究で作成した PVA-キトサン溶液をバインダーに用いた場合の、皮革の抗菌性について明らかにするため、PVA-キトサン溶液をフィルム状にしたものを試験試料として、カケンテストセンターへ SIAA シェーク法による抗菌性試験を依頼した。その試験結果より、PVA のみで作成したフィルムを対照試料として、キトサンをブレンドしたフィルムは、良好な抗菌性を有することが確認できた。

防かび性については、まず予備実験として、試料に用いる各種皮革のカビの発生のしやすさを確認した。各皮革試料を室内で放置したものと、水デシケーター中に放置したものについて、経過日数によるカビの発生をデジタルマイクロスコープを用いて、試料全体を丹念に観察し、カビの発生までにかかる日数と、発生したカビの形状、カビの増加の傾向について観察した。

室内（平均温度 26.1、平均湿度 56RH%）でのカビの発生は、牛革、牛ヌメ革、豚革が 5 日目に、羊革が 7 日目に観察された。一方、水デシケーター中に同様に放置した場合においては、牛革、豚革、羊革が約 19~25 日でカビが発生したのに対して、牛ヌメ革だけは 7 日目で確認された。

一方、密閉された水デシケーター中においてカビが発生するのか、予備実験としておこなったところ、やはり密閉しているためか、カビの発生までの期間が長くなったものの、牛ヌメ革だけはそれほど変わらなかった。ヌメ革は、タンニンなめしを施しただけの、染色・塗装がされていない革のことである。よって、ヌメ革の表面は直接空気との接触を妨げるような染料や塗装面がなく、水分も含みやすくなっているため、他の革よりカビの発生期間が短くなったものと思われる。また、革に発生するカビには、綿毛状のケカビや、パン等に生えるクモノスカビ、そのほかにコ



ウジカビ、アオカビなどがある。本研究による観察によっても、図2のように数種類のカビが観察された。左はコウジカビ、右はケカビと思われる、その他にも白色のカビも発生していた。

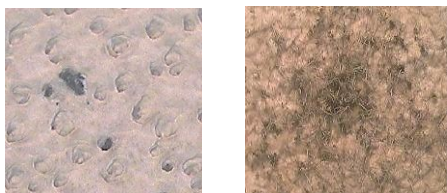


図2 皮革試料に発生したカビの一例

さらに、皮革素材に塗布する保湿剤や撥水剤を皮革試料に塗布した試料についても、室内と水デシケーター中に放置して観察をおこなった。室内に放置した場合は、保湿剤を塗布するとカビの発生は早まったが、撥水剤の併用によってカビの発生が抑制される傾向がみられた。水デシケーター中に放置した試料は、撥水剤を併用してもそれほど抑制効果はなく、試料の吸湿率を測定したところ、保湿剤のみ塗布した場合は20~25%とかなり高い値を示し、皮革の吸湿性の高さが確認された。室内で放置した場合は、撥水剤の塗布によって吸湿率は低下したことから、高湿度下においては、撥水剤を併用しても皮革の吸湿性が低下することなく、カビの発生が抑制されないことがわかった。

次に、水デシケーター中に放置した皮革試料の中で、カビの発生期間が最短であった牛ヌメ革を用いて、ブレンド比の異なるPVA-キトサンブレンド溶液を塗布した試料を準備し、シリカゲルを入れた乾燥用デシケーター内で2日間乾燥させた後、水デシケーター中に放置してカビの発生状態を観察した。PVAのみを塗布した試料は、4日目にはカビが発生し、何も塗布していない試料は、予備実験の時と同じく7日目にカビの発生が確認できた。一方、PVA-キトサンブレンド溶液を塗布した各試料は、キトサンの含有量が多いほど、カビが発生するまでの期間が長くなり、キトサンのみを塗布した場合には、2週間以上カビの発生は確認されなかった。このことから、キトサンをより多く含むPVA-キトサンブレンド溶液を用いることで、カビの発生を抑制する効果が期待できる結果を得た。

### (3) 生分解性

PVAとキトサンのブレンド比が異なるブレンドフィルムを水田及び畑の土に表面より5cm下に埋没させ、1、3、5、10か月後に取り出し、土壌の微生物による分解が生じているのか確認した。PVAの含有量が多い試料においては、あまり変化が見られなかったが、キトサン含有量が30%以上の試料においては生分解が生じていると思われる変化を確認することができた。尚、キトサンをみの試料は、どちらの土壌においても1か月後にすでに形状を留めておらず、生分解することが確

認できた。図3は水田の土に2か月間埋没させたPVA-キトサンブレンド試料(ブレンド比6:4)のデジタルマイクロスコープによる写真(a)と電子顕微鏡による画像(b,c,d)である。

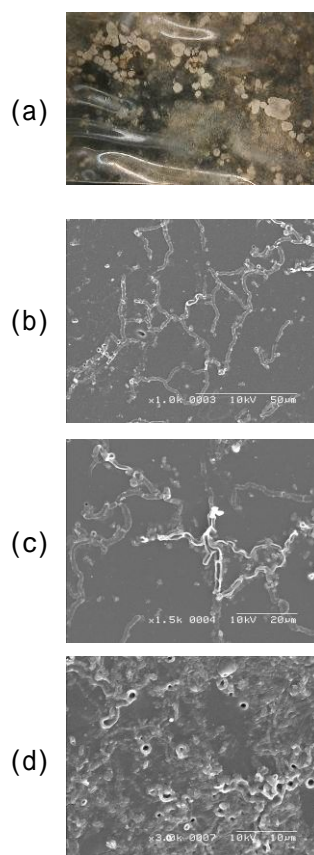


図3 水田に埋没させ2か月後に取り出したブレンドフィルム試料(a)及び電子顕微鏡による画像(b,c,d)

表面上の汚れのようなものは洗浄しても取れず、汚れが内部まで入り混んでいるか、微生物等が内部まで浸食しているものと思われる。そこで、電子顕微鏡を用いてより詳細に観察をおこなったところ、図3の(b)(c)のように微生物が試料表面を徘徊したような形跡が確認され、さらに図3の(d)のような内部へ侵入したと思われる穴が多数確認できた。このような微生物による分解の形跡は、キトサンの含有量の増加に伴いより多く確認できた。

### (4) 成果のまとめ

本研究では、皮革用のバインダーとして、PVAの接着性とキトサンの抗菌性に着目し、両ポリマーのブレンド比を検討して作成したPVA-キトサンブレンド溶液の有用性について検討をおこなった。塗膜の剥離を防ぐためのバインダーとしての効果は、空気プラズマ処理をおこなうことで改善された。また、生分解性、抗菌性、防かび性についてもキトサンの含有量に伴って、効果が高くなること

がわかった。PVA とキトサンのブレンド比を変えて様々な試験をおこなったが、すべての性能をバランスよく発揮し、バインダーとしての粘性も考慮すると、PVA:キトサン=6:4のブレンド比が適しているのではないかと考えられる。

これらの結果から、本研究で作成した PVA - キトサンブレンド溶液の有用性を確認することができたことから、水の影響を受けやすく取り扱いの難しいとされる皮革に利用することで、皮革に生じる問題を防ぐことが可能であることが示された。

5. 主な発表論文等  
該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹本 由美子 (TAKEMOTO, Yumiko)  
武庫川女子大学・生活環境学部・  
生活環境学科・助教  
研究者番号：90581926