

## しぼ付け加工を可能とする合成皮革の研究

芳倉 虹子<sup>1</sup>、榎本 雅穂<sup>2</sup>、白井 一彰<sup>3</sup>

Investigating wrinkle formation on synthetic leather

Niko Yoshikura, Masao Enomoto, Kazuaki Shirai

In this study, 1,6-hexanediol (HD) and isosorbide (ISB), which is a biomass raw material, were used as glycols in the production of polycarbonate diol (PCD). Polyurethane (PU) resin obtained from these polyols was employed as the skin layer of synthetic leather to assess its suitability for wrinkle processing and durability. PU resins for synthetic leather adhesives were prepared both with and without a crosslinking agent, and the presence of wrinkles after reheating was confirmed.

We observed that wrinkle formation was achievable using PU containing ISB-PCD. Moreover, this PU for wrinkle processing exhibited a yield point at temperatures in the range of 20°C–40°C and a high glass transition temperature ( $T_g$ ). Furthermore, their durability fell within a practical range. In contrast, synthetic leather produced by adding a crosslinking agent to the PU resin for adhesives resulted in deep wrinkles that persisted even after reheating following the crosslinking reaction, confirming the long-term durability of the wrinkles.

### 1. 緒言

天然皮革を使用した商品の特徴として私たちが求めるものに、天然皮革が持つ表面の豊かな色合いや触感とともに、自然なしぼ形状を挙げることができる。天然皮革におけるしぼの形成は、鞣し加工における皮革の組織の厚み方向の収縮性の差を利用したものである。この場合、収縮性の大きなグルタルアルデヒド系鞣剤などを使用することで、銀面が大きく収縮し、しぼが形成される。また、乾燥工程や柔軟性を与える空打ち工程でも、銀面の収縮や攪拌により銀面が有するシワが強調され、類似したしぼが形成される場合がある。さらに、厚み方向の組織の収縮差を利用することが困難な皮革においては、後述のエンボスロールを用いた型押しによるしぼ形成も実施される。

一方、天然皮革の代替材料としての人工皮革、合成皮革、塩化ビニル (PVC) レザー等では、その多くが一定パターンのしぼ形状を有した離型紙もしくはエンボスロールを使用することで製造されている。ところが、このような加工方法では、一つの製品の中は一定パターンが繰り返されることとなり、形状に自然なばらつきを有したしぼを天然皮革のように不連続に配することはできなかった。過去から、天然皮革代替材料において、この問題を改善し天然皮革と同様の自然なしぼ感を再現する目的で、しぼ付け加工のための液流染色機や乾熱揉み機を使用したもみ加工<sup>1)</sup>など、外観付与に関する後加工についての様々な検討が行われるとともに、 $\omega$ -アルキル酸性アミノ酸-N-炭酸無水物 (NCA) にポリウレタン (PU) 樹脂を共重合する<sup>2)</sup>など、使用する樹脂の設計開発も行われてきた。しかしながら、それらの上市品はいずれも高価で使用用途が限定されるもの

<sup>1</sup> 本学大学院

<sup>2</sup> 本学教授

<sup>3</sup> 三菱ケミカル株式会社

であり、同様の加工を安価に PU 樹脂で行う試みも市場にはあったが、十分なしほ付け加工を付与することは困難であった。

筆者の芳倉は、令和 3 年度卒業研究において、耐加水分解性に優れた PU 樹脂に使用するポリオールとして、平均分子量の異なる 2 種の 1,6-ヘキサンジオール (HD) を使用したポリカーボネートジオール (PCD) に加え、植物由来の原料であるイソソルバイド (ISB) を基本骨格に取り込んだ PCD を合成し、これらのポリオールから調整した 4 種の PU 樹脂を表皮層樹脂として混合使用した際の湿式合成皮革における揉みしほ加工適正および消費耐久性について検討した<sup>3)</sup>。これに関して、すでに榎本らによっても報告されている<sup>4)</sup> ように、ISB を内部骨格に含むことによりガラス転移温度 ( $T_g$ ) が室温域以上にあり、かつ室温において降伏点を有する PU 樹脂について、これをフィルム化し合成皮革の表皮層とした際に、揉み加工に対して良好な結果を示すことが確認できた。また、これら  $T_g$  の高い PU 樹脂では低温下での屈曲性に懸念があったが、フィルムの膜厚を変更することにより実用可能な領域があると判断できた。一方、ここでの合成皮革のしほ形成の重要なファクターとして、表皮層樹脂として使用した PU の  $T_g$  が大きく寄与したことを考えると、一度しほ付けされた製品が  $T_g$  を超える温度下で再加熱されることも想定されるため、その際のしほの消失が実用上の問題となる。

本研究においては、接着層樹脂に架橋剤を添加した系で表面層となる各 PU 樹脂フィルムと貼り合わせた合成皮革を新たに作製し、架橋前後における揉み加工試験を実施してしほ形状を比較するとともに、架橋反応完了後に再加熱を行い、しほの保持耐久性を確認することを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2-1. ポリウレタン樹脂の調整

使用ポリオールとして平均分子量 2000 の 1,6-HD と、1,6HD と ISB を 60 : 40 で併用した平均分子量 800 の 1,6HD/ISB-PCD を合成した。化学

構造を Table 1 に示す。次に Table 2 に示した mol 比率で PU 樹脂の合成を行った。PU-A、PU-B を反応し、これらに加え PU-A と PU-B を質量比率で中間とした PU-C を試作した。また、PU-A と PU-B を質量比率 50 : 50 で混合して PU-D を調整した。反応は、ジメチルホルムアミド (DMF) を溶媒として窒素気流下で行い、固形分濃度 30% で粘度  $150000 \pm 30000 \text{ mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$  の PU 樹脂溶液を得た。

Table 1 Chemical structure of polycarbonate diol.


Chemical structure	Molar ratio of monomers		Molecular weight	
	Monomer A	Monomer B		
$\text{HO}-\text{R}-\left\{\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}\right\}_n-\text{OH}$	A: $\text{HO}-\left(\text{CH}_2\right)_6-\text{OH}$	100	-	2000
R: monomer A or B	A: $\text{HO}-\left(\text{CH}_2\right)_6-\text{OH}$ B: 	60	40	800

Table 2 Molar ratios of the polyurethanes used to change the  $T_g$ .

	MW	PU-A	PU-B	PU-C
1,6HD-PCD	2000	1.0	-	1.0
1,6HD/ISB-PCD	800	-	1.0	2.1
1,4BD	90	2.0	1.0	4.1
MDI	250	3.0	2.0	7.2

1,6HD:1,6-hexanediol ; ISB:isosorbide; 1,4BD:1,4-butanediol;  
PCD:polycarbonatediol ; MDI:4,4'-diphenylmethanediisocyanate;

### 2-2. ポリウレタン樹脂フィルムの物性測定

PU-A ~ D からフィルムを作製し、引張試験と動的粘弾性測定からこれらの物性を確認した。まず、これらの樹脂を離型紙上に塗工後、 $120^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$  乾燥し、膜厚が約  $50 \mu\text{m}$  の物性測定用フィルム試験片 F-A ~ D を作製した。引張試験は、これらを幅  $10 \text{ mm} \times$  長さ  $70 \text{ mm}$  の短冊状に切り出したものを試料として、 $20^\circ\text{C}$ 、60%RH 下にて卓上型精密万能試験機 (島津製作所社製 AGS-X) を用いて行った。チャック間距離は  $30 \text{ mm}$ 、試験速度  $200 \text{ mm}/\text{min}$  とした。動的粘弾性曲線の測定は、F-A ~ D を幅  $4 \text{ mm} \times$  長さ  $80 \text{ mm}$  の短冊状に切り出し厚みを測定後、動的粘弾性装置 (アイティー計測制御社製 DVA-200) を用いて行った。

### 2-3. 合成皮革の作製

Fig.1 に示した断面構成で、PU-A ~ D を銀面層 PU 樹脂フィルムとして用い、接着剤用 PU 樹脂には、Table 3 に示した配合で着色剤とイソシアヌレート系架橋剤（東ソー社製、コロネート HX）を添加有無で配合し、これを積層した合成皮革を作製した。PU-A ~ D は離型紙（DN-TP-DE-30）に塗工後、120℃ × 2min 乾燥して乾燥膜厚 16μm のフィルムに調整した。次いで、接着剤用 PU 樹脂溶液 AD-A,B をそれぞれ積層して 120℃ × 1min 乾燥させ、乾燥膜厚 45μm の接着層樹脂の積層体を調製した。さらに、この表面に別途用意した PU 樹脂多孔質層を織物上に形成させた基体を 100℃ で貼り合わせ、接着剤に AD-A を使用した試作合成皮革 S-A ~ D、AD-B を使用した Sh-A ~ D を作製した。また、添加配合した架橋剤の反応の程度を経時で確認する目的で、この接着層 PU 樹脂を使用してフィルムを別途作製し、0h、24h、120h 後のフィルム内で反応基となるイソシアネート基（NCO）の減少程度を判定し、FT-IR（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 Nicolet iS10）を使用して架橋反応の程度を確認した上で、合成皮革作製から 24h と 120h 後に S-A ~ D、Sh-A ~ D の揉み加工試験を実施した。なお、120h 放置試料においては、加熱によって架橋剤との反応を完了させるために、室温で 24h 放置した後 80℃ の乾燥機に 96h 入れエージングした。

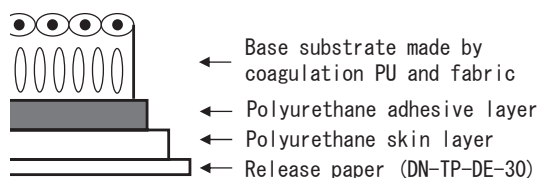


Fig. 1 Cross-sectional model of synthetic leather.

Table 3 Formulations of polyurethane adhesive.

	AD-A	AD-B
Polyurethane adhesive (Solid contents 30%)	100	100
N,N-dimethylformamide	10	10
Methylethylketone	20	20
Powder pigments (black)	10	10
Coronate HX®	0	2

### 2-4. 揉み加工試験

揉み加工試験はアクセレロータ形摩耗試験機を使用して行った。各試作合成皮革から切り出した 6cm 角の試験片を中表でたて方向に一辺を縫い合わせた後、裏返しにして Fig.2 のように筒状とした試料を 2 個 1 組として 85℃ ± 5℃ に調整したイオン交換水中に 1h 浸漬し、この直後に PVC 製 B 山ゴムコートを円筒内壁につけたアクセレロータ形摩耗試験機にて 2000rpm × 10min の条件で回転させ、試験を行った。

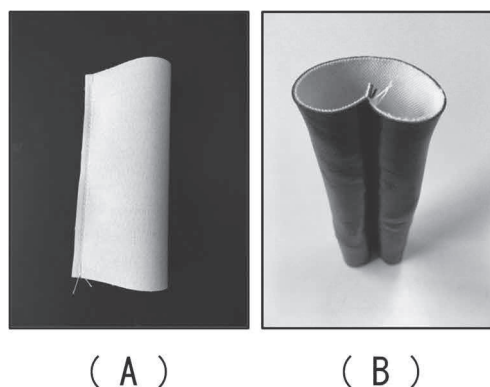


Fig. 2 Synthetic leather specimen based on the synthesized PU resin examined using an accelerator-type abrasion tester.

### 2-5. 再加熱試験

揉み加工試験を行ったのち、架橋の進行程度としぼ形成能の違いを確認するとともに、再加熱工程として 120℃ × 5min の熱処理を行い、熱処理前後の試料表面のしぼの深さ、細かさ、多少を目視評価により 5 等級で評価した。

### 2-6. 耐屈曲性試験

消費耐久性を評価する目的で JIS K 6557-8 に準拠して試験を行った。フレクソメーターを使用し、-10℃ で 1000 回、25℃ で 5000 回の屈曲試験を行い、切断・亀裂の有無と程度から 5 等級で評価した。

## 3. 結果及び考察

### 3-1. キャストフィルムの S-S 曲線とガラス転移点 ( $T_g$ )

F-A ~ D の S-S 曲線を Fig.3 に、粘弾性曲線から求めた  $\tan\delta$  を Fig.4 に示す。1,6HD-PCD を使用した F-A は  $T_g$  が -6℃ となり、ヤング率は

低く伸度の大きい軟らかいフィルムであることが確認できた。一方、1,6HD-PCD/ISBを使用したF-Bは、 $T_g$ が78℃と高く、測定下ではガラス状態にあることから、ヤング率が高く伸度は小さくなり、また降伏点を示すことが確認できた。F-DはF-Bと同様に10%あたりに降伏点を示したが、 $T_g$ は-12℃と80℃の2点を有し、伸びはF-A並みとなり、2種のPUが相分離している可能性が示唆された。PU-AとPU-Bの共重合品からなるF-Cに関しては、 $T_g$ が48℃の一点となり、伸度はF-AとF-Bの中間程度で10%あたりに降伏点を示すことが確認できた。

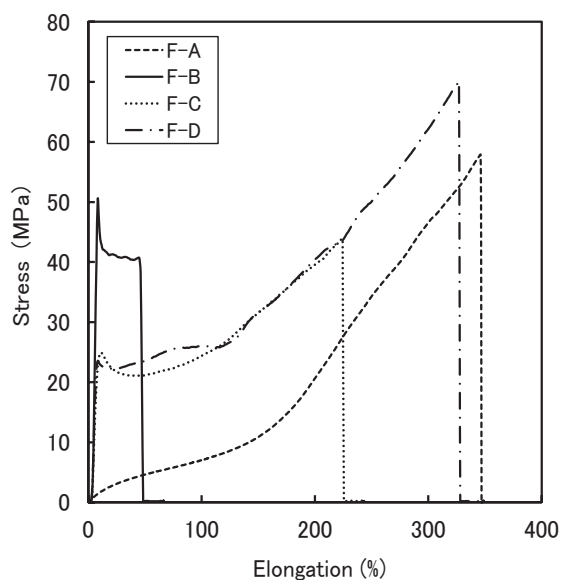


Fig. 3 Stress-strain curves of cast films from F-A to D.

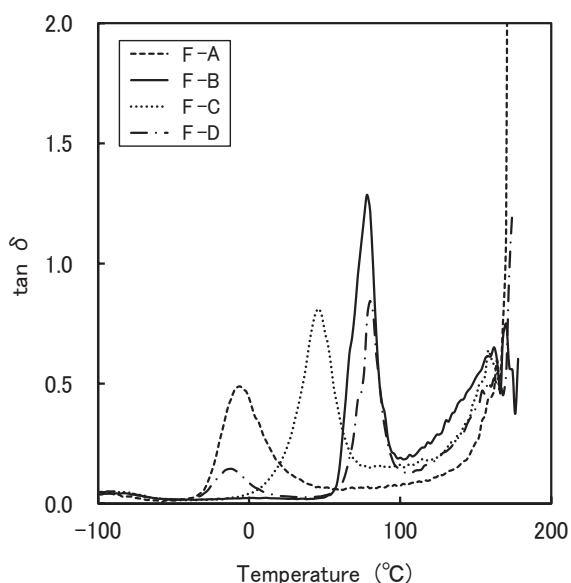


Fig. 4 Dynamic mechanical analysis curves of the cast films of F-A to D.

### 3-2. 合成皮革の揉み加工試験結果および再加熱試験結果

結果を Table 4-7 に示す。全体の結果から、AD-B を使用した際、架橋反応が進む前に揉み加工を行うと、高い  $T_g$  を有し室温下で降伏点を有する PU-B、D を表面層に使用したものにおいては AD-A と同等のしほを形成させることが可能であるが、架橋反応完了後に揉み加工を行った場合は、しほの細かさや量の点でやや粗くなることがわかった。なお、最も  $T_g$  の低い PU-A を表皮層樹脂に使用したものは、架橋の有無にかかわらずしほは形成されず、最も  $T_g$  の高い PU-B を表皮層樹脂に使用した S-B、Sh-B では揉み加工により生じたしほが接着層にまで達したことによる亀裂や白化が一部に確認できた。次に、接着剤 PU 架橋反応後の再加熱試験の結果について、PU-C、D を表皮層樹脂に使用したものでは、AD-B を使用し、架橋反応の完了前に揉み加工を行ったものにおいて、しほの深さが比較的維持されることが確認できた。一方、得られたしほの細かさや多少については、AD-A を使用したものとほぼ同等となることを確認した。これらのことから、接着剤用 PU 樹脂に架橋剤を添加する場合には、架橋反応が完全に完了するまでに揉み加工を行うことでしほの付与が可能であり、また、架橋の完了後には、再加熱後も一度加えたしほの深さ変化は抑制され、得られたしほを残存させることが可能であることが確認できた。なお、残存するしほは揉み加工時に深く形成されたものに限られ、表面層に浅く形成されたしほに関しては架橋による効果は小さいと判断できた。

揉み加工に対するしほ形成の挙動の違いと先述のフィルム物性の違いを合わせて考察する。S-B や S-D に使用している PU-B、PU-D は、高い  $T_g$  を持ち、室温下ではガラス状態にあるために高いヤング率と降伏点を有するという特徴を示した。これに対し PU-A は  $T_g$  が低く、ヤング率が低いという特徴を示している。このことから、しほの形成には、 $T_g$  に応じた PU 樹脂内部の非晶領域における状態の違いと室温下での降伏点の存



在の有無が関係していると考えられ、S-B や S-D におけるしぼの形成には、PU 樹脂の  $T_g$  以上の高温域で形成されたしぼがゴム状態からガラス状態への変化の中で固定化されたこと、揉み加工による不可逆的な負荷が加わったことなどが寄与したと推察する。S-C については、PU の  $T_g$  が PU-A と PU-B の中間程度となり、室温に近い温度であったことから、S-B と比較するとしぼが固定化されにくく、残存しにくかったものと考えられた。

Table 4 Wrinkle formation on synthetic leather after 24 h of using AD-A.

		S-A	S-B	S-C	S-D
Depth of wrinkle	Before reheat	1	5	2	4
	After reheat	1	5	1	2
Fineness of wrinkle	Before reheat	1	5	3	4
	After reheat	1	5	2	3
Number of wrinkle	Before reheat	1	5	3	4
	After reheat	1	5	2	3

(Grade)

Table 5 Wrinkle formation on synthetic leather after 120 h of using AD-A.

		S-A	S-B	S-C	S-D
Depth of wrinkle	Before reheat	1	5	2	4
	After reheat	1	5	1	2
Fineness of wrinkle	Before reheat	1	5	2	4
	After reheat	1	5	2	3
Number of wrinkle	Before reheat	1	5	2	4
	After reheat	1	5	2	3

(Grade)

Table 6 Wrinkle formation on synthetic leather after 24 h of using AD-B.

		Sh-A	Sh-B	Sh-C	Sh-D
Depth of wrinkle	Before reheat	1	5	2	4
	After reheat	1	5	2	3
Fineness of wrinkle	Before reheat	1	5	3	4
	After reheat	1	5	2	3
Number of wrinkle	Before reheat	1	5	3	4
	After reheat	1	5	2	3

(Grade)

Table 7 Wrinkle formation on synthetic leather after 120 h of using AD-B.

		Sh-A	Sh-B	Sh-C	Sh-D
Depth of wrinkle	Before reheat	1	5	1	4
	After reheat	1	5	1	3
Fineness of wrinkle	Before reheat	1	5	1	3
	After reheat	1	5	1	2
Number of wrinkle	Before reheat	1	5	2	3
	After reheat	1	5	1	2

(Grade)

### 3-3. 耐屈曲性評価

-10℃、25℃の耐屈曲性評価結果を Table 8 に示す。S-A、C、Sh-A、C はともに、いずれの温

度下においても屈曲に伴うひび割れは確認できなかった。S-B、Sh-B に関しては、-10℃、25℃ともに亀裂・割れが確認できた。これは PU 樹脂が試験温度下でガラス状態にあることによる非晶部の結晶化度の高さに起因していると考えられ、架橋剤を添加することで低温下においてはさらに耐屈曲性が悪化することを確認した。なお、PU-A と PU-B を混合使用した S-A/B、Sh-A/B では、-10℃×1000 回で 5 級、25℃×5000 回で 4 級程度の評価となり、いずれも亀裂等は見られず、架橋反応完了後でも架橋剤無添加のものと同様の良好な性能を示すことが確認できた。

Table 8 Flexing endurance results for the leather at -10 and 25 °C .

		S-A	S-B	S-C	S-D
Flexing endurance	-10℃×1000 times	5	2	5	5
	25℃×5000 times	5	3	5	4
		Sh-A	Sh-B	Sh-C	Sh-D
Flexing endurance	-10℃×1000 times	5	1	5	5
	25℃×5000 times	5	3	5	4

(Grade)

## 4. 結 言

本研究では、1,6-HD を使用した PCD と植物原料から誘導される ISB を基本骨格に取り込んだ PCD を合成し、これらのポリオールから構成される PU 樹脂を表皮層樹脂として使用した際の湿式合成皮革における揉みしぼ加工適正と消費耐久性について検討した。また、接着剤用樹脂に架橋剤を添加して使用した合成皮革について、架橋反応の進行程度による揉み加工後のしぼ形状を比較するとともに、これらの再加熱に対する挙動を確認した。その結果、ISB を内部骨格に含むことにより  $T_g$  が高く室温において降伏点を有する PU を一定比率以上で使用することで、揉み加工によりしぼを形成させることが可能であることが確認できた。接着剤用樹脂に架橋剤を添加して使用した合成皮革の揉み加工適正および再加熱後のしぼの保持耐久性については、架橋が完了する前に揉み加工を行うことでしぼの形成が可能であり、その場合には、再加熱後も深いしぼが残存することを確認した。そして、 $T_g$  の高い PU 樹脂を使用

することで懸念される耐屈曲性に関しても、低い  $T_g$  を有する PU 樹脂との混合比率を調整することにより、架橋反応の完了後においても耐えうる性能を導くことができると判断できた。今回の検討により、新規なバイオマス原料の合成皮革用途でのさらなる可能性が確認できた。

#### 引用文献

- 1) 東洋クロス株式会社；合成皮革の製造方法，日本国特許庁，特許 2969372 (1990)
- 2) 櫻井節二；合成ポリアミノ酸の工業的利用，高分子，18(1)：9-17 (1969)
- 3) 山本彩花，芳倉虹子；揉みしほ加工可能な天然皮革調合成皮革の研究，令和3年度生活造形学科卒業研究，京都女子大学 (2022)
- 4) 榎本雅穂，解野誠司，前川正実，白井一彰，小林光治；合成皮革表面にしほを形成するイソソルバイド含有ポリカーボネートジオールを使用したポリウレタン樹脂の物性，織消誌，63(3)：185-192 (2022)