
『クレーム事例から学ぶ革の特性13』

収縮・硬化・変色（3）

NPO法人日本皮革技術協会 稲次俊敬

1. はじめに

前回に引き続き革製品の革が収縮、硬化して変色したとして苦情となった事例を紹介する。これまでの報告^{1,2)}と同様にクレーム事例を示して、苦情の申出内容、現状観察、再現試験等をとおして革の特性に基づく原因考察、並びに改善策などを考えてみたので、参考にさせていただきたい。

2. 収縮・硬化・変色

今回は化学薬品と熱などが原因による事例について紹介した。今回も熱などが原因による事例を中心に紹介する。

2.1. 革製品の収縮・硬化・変色に関わる苦情事例

(1) 熱など他の原因による事例

事例1：紳士靴（茶色）の甲革が石のように固くなり、黒く変色し縮んで窮屈になって履けなくなった（写真1-1、1-2）

申出：朝、いつも履いている靴を何気なく履くと非常に窮屈で履き心地が悪かったので、脱いで靴をよく観察したところ、右足の甲革の先端部分が黒く焦げたように変色し石のように固くなっていて驚いた。非常に気に入って大切に扱って愛用していた靴であっただけにショックだ。革靴は履いているうちに突然このように変化してくるものなのではのでしょうか。なぜこのようになったのか原因を知りたい。

外観観察：紳士靴は牛革製であった。靴全体を触ってみると、特に、甲革の先端部分が非常に硬くなって縮んでいるように感じられた。また、この収縮硬化部分は黒く変色し、部分的に破損していた。触っているとこの靴は少し焦げ臭いにおいもした。

原因：なぜこのようになったかを究明するための参考になればと、聞き取り調査を行った。前日の夜、帰宅時に雨に遭い靴が濡れた。フィッティングが良く大変気に入っていたので、翌日も履いていきたいと思った。そこで、急ぎストーブの前に置いて乾かした。その時には、このようなことにはなっていなかったと思うとのことであった。破壊試験はできないということであったので、これまでの経験から推察した。

この現象は、先の事例²⁾と同様に思われた。ずぶ濡れになった靴を急ぎ乾かそうと、革中に多量の水分を含んだ状態で熱源であるストーブの前に置いた。このために、水分を過剰に含んだ革はコラーゲン線維中の脱水と熱変性によって収縮・硬化したものと思われた。さらに、ストーブの強力な熱によって部分的に炭化した。このために色濃く変色したものと思われた。革製品を乾かすために、急激な強烈な熱を加えることは革製品にとっては厳禁である。

事例 2：紳士靴の本底革が破損した³⁾(写真 2-1)

申出：季節は冬季。仕事はデスクワークを主としている。退勤時に靴を着用して歩き始めたら靴の本底革が粉々に破損したので驚いた。何か荒っぽい使い方をしたとか何かを踏んだとか引っかけたような覚えもない。まるで古い木かせんべいが壊れたようだ。一体この底は革製で間違いはないのか？革は丈夫だと思っていた。革であるなら、なぜこのようになったのか原因を知りたい。

外観観察：この靴（左足）の底の素材は植物タンニン鞣し銀付成牛革である。底革が粉々に破損していることが認められる。聞き取り調査によると、当日の朝、出勤時には土砂降りの雨で傘を差してはいたが、ずぶ濡れになってひどい目に遭ったという。会社では、靴を脱いでスリッパに履き替え、この濡れた靴を急ぎ乾かしたという。

原因：原因究明のために、靴底の革の破損部（左足）からと右足の比較的正常と思われる部位から革を採取した。先の事例（201号掲載事例 3）²⁾と同様にして試料革を蒸留水で十分に濡らした後、DSCによる熱分析を行った。その結果、正常な部位から採取した革では、吸熱反応に伴う吸熱ピーク82.5℃を示すパターンが得られた。一方、破損部から採取した革の測定結果からは正常部のような吸熱ピークは存在しないことがわかった。このことは、この破損部分の革は何らかの外的要因によって既に熱の影響を受けて熱変性が完了してしまっていたと考えられた。したがって、この靴底革は何らかの強い熱による影響を受けていたものと考えられた。

聞き取り調査結果から、入社時に履い

ていた靴がずぶ濡れであったので、帰りに困ると思い、急いで乾かした、とのことであった。その内容は、濡れた靴を脱いで靴の中と外の水分を乾いたタオルで拭き取り、靴の中には乾いた新聞紙を詰め込んだ。この状態で足元に置いている温風ヒーターの前に靴底をヒーターに向けた状態に置いて乾かした、というものであった。

原因は前の201号掲載事例 3²⁾に詳しく示したように、一般的に、革が濡れた状態で加熱されると革タンパク質（コラーゲン線維）が熱変性する。同時に、革中の水分が蒸発し、それによりコラーゲン線維束の凝集が起こるためと考えられた⁴⁾。その結果、収縮・硬化・脆化現象を引き起こしたのである。この時、革の鞣しも熱によって壊されるので、その結果、革が革でなくなり、革の特性が著しく失われることになったと思われた。

対策：革製品が濡れた時には乾かすために強烈な熱を直接製品にかけてはいけない。革製品を乾かす時には、急がずに風通しの良い日陰でゆっくりと時間をかけて乾かすということを消費者に対して情報提供をしてほしい。その場合には型崩れを防ぐ対策も併せて説明することを薦める。なお、同様の事例はこれまでに沢山経験しているので、代表的な事例を写真 2-2 に紹介しておく。

革の耐熱性について（湿潤時と乾燥時）

ここで、改めて革の耐熱性について触れておきたい。皮革の耐熱性は、表 1 に示すように動物種、水分含有量、鞣し剤の種類や鞣しの程度などによって種々異なることがわかる。また、この耐熱性は水分含有量の影響が最も大きい^{5,6)}。

革中の水は大きく分けて2つ（結合水と

表 1. 生皮や革の耐熱性⁵⁾

革の種類	耐熱性 (液中熱収縮温度) (°C)
生皮	
カーフ	63~65
成牛	65~67
羊	58~62
魚 (寒帯に生息)	33~52
魚 (暖帯に生息)	49~58
鞣した牛革	
クロム	77~120
ジルコニウム	75~97
植物タンニン	70~89
アルミニウム	75~85
グルタルアルデヒド	65~80
ホルムアルデヒド	63~73
魚油 (油鞣し)	50~65

自由水) に分類される⁷⁾。革は標準状態で平均して14%程度の水分含有量がある。この水分含有量は鞣し剤の種類、仕上げの有無や相対湿度に依存するところが大きい。この時、革と水が結合した状態の水を結合水といい、0°Cでは凍らない(図1)。この結合水のみを含む革では、図2に示すように鞣しの種類、生皮に関わらず液中熱収縮温度(熱変性温度)は120°C~140°Cと高いことがわかる。しかし、革中の水分含有量が増加するにしたがって、鞣しの種類に関わらず熱収縮温度は急激に低下することが明らかである^{5,8)}。この時の増加する水を自由水といい、この水は革繊維に束縛されずに自由に動き回れるものであり、0°Cで凍る(図1)。図2に示したように、革は水に濡れると熱収縮温度(耐熱性)は低くなるので、革製品を濡らした時には、アイロンやストーブ、ドライヤーなどの熱処理をしてはいけないことがわかる⁴⁾。革は厚みがあり、一見乾いたように見えても革中に自由水が存在している可能性がある。革製品を乾かす方法は

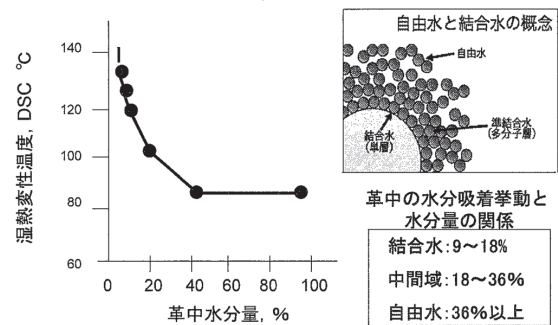


図1. 革中の水分吸着挙動、革中の水分量と液中熱収縮温度の関係⁷⁾

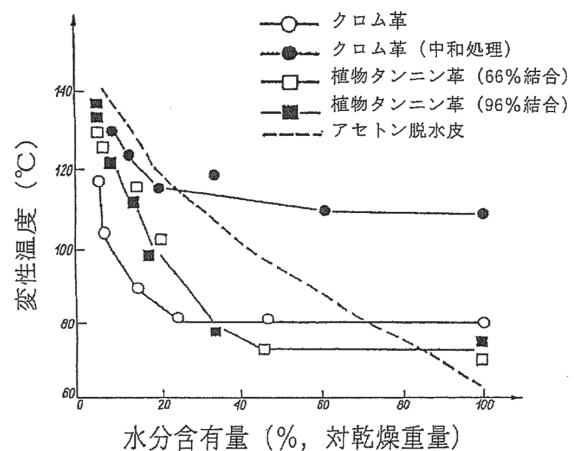


図2. 種々の皮・革の水分含有量の変化に伴う液中熱収縮(熱変性)温度の変化⁵⁾

風通しの良い日陰で時間をかけて乾かすことである。

(2) 経時劣化が原因による事例

事例3：ショルダーバッグの革全体が硬化し、肩紐（ショルダー）の革は脆く折れるように破損した⁹⁾(写真3-1、3-2)

申出：大切な人から海外有名ブランド品を贈り物として頂いたので、とても丁寧に使っていた。頂いてから10年経過するが、ここ数年は使わずに大切に保管していた。最近、久しぶりに使おうと取り出してみると、ショルダーバッグの革全体が以前より少し硬くなっているように感じた。特に、ショルダーの革は、木が折れるようにパチンパチンと音を立てて破損した。とんでもないことをしてしまったと驚いた。革製と聞いていたし、革は丈夫で長持ちするものだと聞いていたので、革がこんなにも脆いものかと裏切られたような気持ちだ。本当に革製なのでしょうか。ブランドを信頼していたので、このようになること自体信じられない。革の寿命って、こんなに短いのでしょうか。それとも私の使用方法や手入れ方法、保管方法に何か問題があったのでしょうか。

外観観察：ショルダーの外観を目視と実体顕微鏡で観察したところ、このショルダーは(1)表面、(2)芯地(型紙)、(3)裏面の3層構造でできていた。本体、ショルダーともに同じ素材が使われていたが、ショルダーの革のみが非常に薄く痩せた感じで風合いも非常に硬いと感じた。この素材を触ってみたが、革製であるとした場合には、革特有のしっとり感、しなやかさや柔軟性は全く認められなかった。なお、本体(写真3-3)は少し硬くなっているようにも感じられた

が、ショルダーの革のように痩せた感じもなく革独特のしっとりとした風合いや柔軟性は維持していた。

また、本体の革の破壊検査は断られたので、ショルダーの革のみについて検証した。

原因：原因を究明するために、下記に示すとおり5種類の試験や分析を行った。

1. 走査型電子顕微鏡(SEM)観察：ショルダーの素材(1)、(3)が人工物であるか天然物であるかどうかを確認するために、SEMによる観察を行った。各々の素材の断面の組織構造を観察した結果、(1)表面、(3)裏面の素材ともに天然皮革—それも哺乳類動物特有の繊維構造が認められた。すなわち、毛穴、乳頭(銀面)層、網状(肉面)層の存在が確認できた。
2. クロム鞣し剤の存在の有無：1.によって天然皮革素材であることが分かったので、ショルダーの内、(1)、(3)の天然皮革部分を磁製のるつぽに入れて完全に焼却した。焼却後の残った灰を目視で観察したところ、緑味の灰が残ったことから、三価クロム(Cr^{3+})の存在の可能性が示唆された。
3. 液中熱収縮温度(T_s)の測定：鞣しの程度を調べるために、JIS K6557-7(2016)に従って T_s の測定を行った。その結果、(1)表面(天然皮革)：78.2℃、(3)裏面(天然皮革)：83.0℃であった。
4. 革のpH測定：JIS K6550に準じて測定した。ショルダーの革部分を採取し、1mm角に裁断して、10倍量の蒸留水中に一昼夜浸漬した後、pHメーターで測定したところ、pHは3.30であった。

5. ショルダーの引張強さ試験：JIS K6550に準じてショルダー（3層構造）のまま引張強さ試験を行ったところ、3.4MPa {0.34kg/mm²}であった。因みに、ショルダーの厚さは2.20mm、幅は18.50mmであった。

以上より、外観観察結果からは、この素材は人工皮革や合成皮革の劣化のように見受けられたが、実際には、天然皮革特有の断面繊維組織構造を有していることが認められたので、ショルダーの素材（1）、（3）は天然皮革製であることがわかった。また、通常のクロム鞣し革の液中熱収縮温度（Ts）は表1にあるように77℃～120℃の範囲にある^{5,10}。この革のTsの測定結果から、Tsが80℃前後であることからクロム鞣し革としては、Tsがかなり低いことがわかる。さらに、事故品の引張強さ試験結果は340gfであった。特に、ショルダーバッグ用の革の基準値があるわけではないが、靴の基準（JIS K6551）を参考にすると、甲革（紳士・婦人靴ともに）：1.2kgf/mm²（11.77MPa）以上が求められている。バッグは靴のような過酷な条件下での使用とは異なるが、いずれにせよ靴の基準の28%しか強度がなく、実用上の強度とはほど遠い値であると思われた。革の長期保存（5年～13年）による特性変化について調べた報告^{11,12}によると、保存期間が長くなるほど革中の遊離脂肪が減少し、pHが下がってきて革の機械的特性の低下を引き起こすことがあるという。また、耐屈曲性が低下し、柔軟性、Tsも低下させる原因ともなり得るといふ。ショルダーの革のpHが3.30とかなり低い方であったことから、長期保存に伴い使用加脂剤の酸化劣化による特性変化が疑われた。しかしながら、本体の革では著しい劣化現

象が認められないことから、革づくりに原因があるとは考えにくい。

したがって、肌に直接触れるような革製品の場合は汗に対する耐久性が重要である。人がかく汗に革が触れたり、汗を吸収したりすると、この汗はクロム鞣し革中でコラーゲンと強く結合しているクロムを遊離する働きがある。このため、革製品は、集積した汗液中の塩類や革中の酸類により皮質分が損傷を受け、強度も次第に低下する。すなわち、革中のクロムが溶脱、同時に汗の組成によりクロム錯塩の架橋が破壊され、鞣し効果が減少するために革の物性値が低下すると説明されている¹³。ショルダーの革は、使用時にかなりの汗に触れた。その汗は革の中に蓄積されて長期に亘って劣化が促進されたことが疑われた。汗による劣化を防ぐために、クロム含有量が多いほど、また、グルタルアルデヒドのようなジアルデヒドなどの鞣剤を使うことによって耐汗性を高めることができる^{13,14}。したがって、製品メーカーは用途・目的によって汗に強い素材が必要なときには、タンナーにその旨伝え耐汗性を高めておくことが必要である。

また、ショルダーの革と本体の革との劣化度合いに著しい差が認められたことから、以下のようなことも考えられた。ショルダーの構造は革と革の間に芯材が使用されていたが、この芯材やこれらを固定するために用いられた接着剤の影響が考えられる。芯材中に含まれる可塑剤や接着剤中の有機溶剤によって革の塗膜の劣化を生じた。あるいは、保管する前に革の劣化を促進するような手入れをした可能性も否めない。例えば、ショルダーだけ有機溶剤を含む手入れ剤で手入れを行った。いずれにせよ、塗膜の有機溶剤

による溶解や可塑剤の脱落によって徐々に劣化損傷し、使用中の汗や水を吸収しやすくなったことなどが考えられた。

(3) 他資材の選択が原因による事例

事例4：ビジネスバッグが使用中にだんだんと変形してきた（写真4-1、4-2）

申出：紳士用ビジネス用の鞆を使用していたら、だんだんと革全体が波を打ったように凸凹（でこぼこ）してきて驚いた。大切に使用していたので、この様な変形を引き起こすような何か硬いものや重いものを入れたこともない。また、土砂降りの雨に濡れたとか、特別に荒っぽい使い方などはしていない。革が伸びたり縮んだりしているように感じられ、この革は不良品なのではないか。毎日通勤に使っているが、このようになって見栄えが悪くてとても使えない。

外観観察：鞆の外観を観察したところ、申出どおり革が波を打って凸凹としている。水に濡れた跡や乱暴に扱ったとか何か急激な力がかかったような形跡も見当たらない。沢山の物を無理やり詰め込んだり、角のあるものを入れたような形跡もないし、また、先に紹介した事例のように湿熱に曝したり塩化カルシウム¹⁵⁾や硫酸²⁾のような薬品に触れたようにも見受けられない。

原因：鞆メーカーからの原因究明依頼であった。原因を究明するに当たり、この鞆に使用された素材を全て収集することを依頼した。幸いにして、使用素材全てと工場が日本国内産であったので資材を全て調達できた。収集した資材は銀付塗装仕上げ成牛革、厚紙、内張り用のナイロン製布、スポンジ、接着剤であった。これらをそれぞれ2種類の資材ごとに組み合わせることで再現試験を試みた。手順は以

下のとおりである。すなわち、これらの素材をそれぞれ一定の大きさ(300mm×60mm)に裁断した。また、それぞれの素材の方向性を考慮して、縦、横の2方向に裁断し2組用意した。これらの両端に60mm×10mmの幅で接着剤を塗り、2種類の資材を1組として貼り合せた。これらを温度・湿度を50℃、85%RHに設定した恒温恒湿槽の中に24時間放置後、取り出して常温で24時間乾燥させた。

その結果、写真4-3に示すように厚紙とナイロン製布との組合せで変化が生じていることを確認した。上側の資材がピンと直線状に張りがあり、下の資材が波打っていることがわかる。因みに、上側がナイロン製布で下側が厚紙である。厚紙の長辺の長さを測ったところ、300mmと変化はなかったが、ナイロン製布は290mmしかなく10mm(3.3%)収縮していた。したがって、ナイロン製布が収縮したために厚紙が歪んで湾曲に変形したことが再現できた。

以上より、ナイロン製布が吸湿後、乾燥時に収縮することが確認できた。この鞆のつくりはナイロン製布を貼り合せた厚紙に沿ってスポンジと革が張り付けてあり、ナイロン製布の収縮に伴って厚紙が歪みを生じた結果、表面上は厚紙と同じ大きさの革も余った状態となり凸凹と変形し波打った状態になったものと思われる。

この結果を受けて、内張りの材料を温度、湿度の影響を受けないことを確認したポリエステル系のもに変更して解決した。使用素材全てと工場が日本国内産であったために、資材をすべて調達できた。関連業者の迅速な対応と建設的な協力が得られたので被害も最小限ですみ、改善策を即座に打ち出すことができた。

ただし、ナイロン製が全て不適で、ポリエステル製が全て優れているということではない。その都度、用途・目的に適した素材を選択する必要があることをこの事例で理解していただきたい。そのためには、使用資材の品質試験を入念に行うことが重要である。

対策：我が国では、気候条件が高温多湿であるので、そのような環境下で革製品を使用することをものづくりにおいては常時考慮する必要があり、使用素材の品質管理は重要である。特に、輸入品については、革及び使用素材の高温多湿環境下での変形をはじめとする種々の変化についての管理が重要であり、それらのデータを常に取り揃えておくべきである。なお、類似の事例を財布など小物で多く経験したので、その1例を写真4-4、4-5に紹介しておく。

3. まとめ

前回に引き続き革製品が湿熱により収縮、硬化して変色・破損した事例、長期保管中に劣化した事例、使用中に変形してきた事例を紹介した。そのほとんどが革や製品に問題があるのではなく、消費者サイドでの取り扱い上の問題、ものづくりにおいて組合せ他資材の選択に関する品質管理の問題であった。これらの事故の再発を防ぐには、消費者サイドに革の特性並びに革製品の取り扱いに関する適切な情報提供の必要性が急務であることと、ものづくりにおいては使用素材の品質管理が必要である。

次回も引き続き革の汗や水に対する劣化の事例について詳しく採り上げる予定である。

4. 参考文献

1) かわとはきものNo.189(2019)-No.199(2022)：

- 東京都立皮革技術センター台東支所編
- 2) かわとはきものNo.201, 20-26(2022)：東京都立皮革技術センター台東支所編
 - 3) 稲次俊敬：革の特性(染色堅ろう度・水分・熱・強度・耐薬品性・剥離等)を学ぶ, 革・革製品の知識及び日本エコレザーを学ぶ講習会テキスト(2021)：NPO法人日本皮革技術協会編
 - 4) 角田由美子：皮革のアイロン掛けについて, かわとはきものNo.182, 17-29(2017)：東京都立皮革技術センター台東支所編
 - 5) 皮革ハンドブック, 99(2005)：日本皮革技術協会編
 - 6) Bienkiewicz K. : Physical Chemistry of Leather Making, 262(1983)
 - 7) 中村 蔚：革の特性(構造/水分/熱)と取扱方法との関係を学ぶ, 革・革製品の知識及び日本エコレザーを学ぶ講習会テキスト(2020)：NPO法人日本皮革技術協会編
 - 8) Kawamura, A., Wada, K., Takata, E. : X IV IULTCS Congress Barcelona(1975)
 - 9) 皮革ハンドブック, 359(2005)：日本皮革技術協会編
 - 10) 新版皮革科学, 227(1992)：日本皮革技術協会編
 - 11) 岡村浩, 和田敬三, 川村亮：クロム革の保存時における性状の変化について, 皮革化学, 11, 195(1966)
 - 12) 坪倉浩一, 久保善信, 久保知義：靴用甲材料としてのクロム革の劣化に及ぼす酸度の影響, 皮革化学, 20, 109(1974)
 - 13) Robert, S. and Louse, H. : J. American Leather Chemists Association, 372 (1970)
 - 14) 角田由美子, 岡村浩：昭和女子大学大学院研究紀要, 11, 19(1999)
 - 15) かわとはきものNo.200, 20-26(2022)：東京都立皮革技術センター台東支所編



写真 1-1



写真 1-2

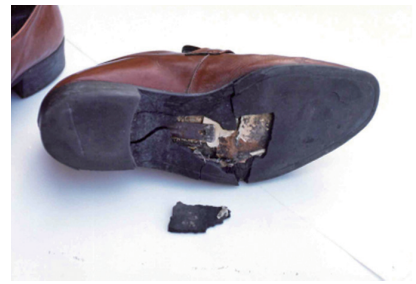


写真 2-1



写真 2-2



写真 3-1



写真 3-2



写真 3-3



写真 4-1



写真 4-2



写真 4-3



写真 4-4



写真 4-5