

靴材料の経時変化に関する研究

(1) ABS樹脂ヒール

都立皮革技術センター台東支所

はじめに

都立皮革技術センター台東支所は平成24・25年度に「靴材料の経時変化に関する研究－ヒールと表底」を行った。その第一報としてABS樹脂ヒールに関する研究結果を報告する。

最近の一部のメーカーにおいて製造コストを抑制するために低価格な材料を使用する傾向が見られ、新品時に異常がなくても保管時や着用中に短期間で劣化と思われる事故が発生する場合が見受けられる。台東支所ではこれまでに新品ヒールの性能評価に関する研究は行ったが^{1) 2)}、経時変化や耐久性については系統的に調べていなかった。そこで依頼試験等として持ち込まれる件数が最も多い靴材料の一つであるヒールについて、着用中や保管中の事故防止を目的に経時変化と耐久性を調べる研究を行った。

1. 実験方法

1.1 実験試料

婦人靴ヒールの素材には古くは木、皮革などが使われてきたが、現在ではABS（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン）樹脂が一般的である。ABS樹脂は熱可塑性、加工性、成形性に優れ、ヒールの他にも家庭用電気製品や、電子機器の外装や部品、文具や雑貨類など幅広い分野で使われ

ているプラスチックである。

1.1.1 補強芯なしのABS樹脂ヒール

都内のヒールメーカーにABS樹脂ヒール2種類を、指定したコンパウンドで成形させ、それぞれに3種類の塗装仕上げ（素上げ=仕上げなし、有機溶剤系ラッカー塗装仕上げ、有機溶剤系ウレタン塗装仕上げ）を施させた。ヒールの形状と高さは同一で、補強芯は入っていない。ヒール高さはヒール・エレベーション方式³⁾で約72mmである。

計6種類のヒールの外観と性状をそれぞれ図1と表1に示す。硬度はJIS K 7202-2



図1 補強芯なしのABS樹脂ヒール
奥：左から91-素、91-L、91-U
手前：左から107-素、107-L、107-U

表1 補強芯なしのABS樹脂ヒールの性状

略称	硬度	仕上げ
91-素	91	なし
91-L	91	ラッカー塗装仕上げ
91-U	91	ウレタン塗装仕上げ
107-素	107	なし
107-L	107	ラッカー塗装仕上げ
107-U	107	ウレタン塗装仕上げ



図2 補強芯入りABS樹脂ヒール
(左：91-素-補強芯入り、右：107-素-補強芯入り)

「プラスチック-硬さの求め方-第2部：ロックウェル硬さ」(Rスケール1/2”硬球60kg)に基づき測定した。

1.1.2 補強芯を入れたABS樹脂ヒール

上記の91-素と107-素に、焼き入れたSK鋼パイプを補強芯として入れた試料を同じメーカーに成形させた(図2)。以下、これらを91-素-補強芯入り、107-素-補強芯入りと記す。

1.1.3 平成15年度に入手した補強芯なしのABS樹脂ヒール

平成15年度に都内ヒールメーカーから購入し、温度20℃、相対湿度65%の環境に10年間保管中の、補強芯が入っていないABS樹脂ヒール2種類も実験に供した。この試料は1.1.1と1.1.2で示したヒールとは形状が異なる(図3)。高さは80mm、硬度は100である。塗装仕上げなしのものをA-素、有機溶剤系ウレタン塗装を施したものをA-Uと記す。

1.2 劣化促進処理

表1に示した6種類の試料に表2で示す



図3 平成15年度に入手した補強芯なしのABS樹脂ヒール(左：A-素、右：A-U)

劣化促進処理を施した。処理の前後でISO19953「履物-ヒールの試験法-ヒール衝撃強さ」に基づきヒール衝撃強さを測定した。また、図2で示した2種類の補強芯入りヒールにも、劣化促進処理のうちの「引っかき傷処理-ヒール先端から30mmの箇所に水平方向」を施した。

なお、高温高湿処理と低温処理にはESPEC社の恒温恒湿器PR-3KPを、オゾン暴露にはスガ試験機社のオゾンウェザーメーターOMS-HVCRを、キセノンアーク灯光照射にはスガ試験機社のテーブルサンTS-2を使用した。また、土壌埋没⁴⁾には園芸用黒土(栃木県河内郡産)を用い、温度20℃、相対湿度65%の環境下で蒸留水を適宜加え、湿潤状態を保った。

1.3 経時変化

A-素とA-Uの入手直後、1ヶ月後、5年後、10年後のヒール耐疲労性をISO19956「履物-ヒールの試験法-ヒール耐疲労性」に基づいて測定した(入手直後、1ヶ月後については平成15年度に、5年後については平成20年度に測定済み)。

なお、すべての測定において3点の試料を用い、その平均値を求めた後、t検定に

表2 劣化促進処理

劣化促進処理	参考規格	処理条件
高温高湿	某社社内規格	80℃、相対湿度90%：5時間、100時間
低温	某社社内規格	-20℃：5時間、1週間、1ヶ月間
低温と高温高湿の繰り返し	某社社内規格	①温度：-20℃、時間：2時間、②温度：80℃・相対湿度：90%、時間：2時間、③温度：-20℃、時間：2時間、ただし昇温・降温にそれぞれ1時間ずつかけ計8時間
オゾン暴露	JIS K 6259	40℃、50 pphm：5時間、100時間、200時間
屋外暴露	JIS K 7219	1週間、1ヶ月間
キセノンアーク灯光照射	JIS K 7350- 2	50℃：40時間、100時間
水浸漬	JIS K 7209	1週間、1ヶ月間、3ヶ月間
土壤埋没	Lovelock らによる微生物による劣化 ⁴⁾	1年間
引っかき傷	—	長さ10 mm、幅0.4 mm、深さ0.4 mmの傷をヒール表面に、けがき針で付ける。傷の位置と方向は、 ①ヒール先端から30 mmの箇所へ水平方向 ②ヒール先端から45 mmの箇所へ水平方向 ③ヒール先端から30 mmの箇所へ垂直方向

より平均値の有意差検定を行った。

2. 実験結果と考察

2.1 劣化促進処理の影響

表1で示した6種類のABS樹脂ヒールにおいては、高温高湿処理、低温処理、低温処理と高温高湿処理の繰り返し、オゾン暴露、水浸漬、土壤埋没によっても強度の低下は認められなかった。しかし、未塗装のABS樹脂ヒール(91-素と107-素)では屋外暴露1ヶ月(図4)、キセノンアーク灯光100時間照射(図5)により強度の著しい低下が見られ、そのほとんどがISO/TR 20573「履物-靴材料の性能要件-ヒールとトップピース」に定められた婦人靴用ヒールのヒール衝撃強さの性能要件である5Jを下回っていた。塗装を施したABS樹脂ヒールでは強度の低下は見られなかった。したがって、ヒールに塗装を行うことが耐久性を維持し、事故防止に繋がることが示唆された。

三神らはABS樹脂が劣化する主要因は温度ではなく光であることを報告している⁵⁾。本実験においても、ABS樹脂ヒールは温度・湿度の影響をほとんど受けなかつ

たが、屋外暴露とキセノンアーク灯光照射による強度低下は顕著に認められた。光の中で光劣化に関与するのは紫外線であり⁶⁾、ABS樹脂の成分のうち特にブタジエンが紫外線により劣化しやすいと言われている⁷⁾。本実験の結果も、ABS樹脂中のブタジエンが紫外線の影響を受けたものと推測され、塗装によりその影響を防げることが示唆された。

また、表1で示した6種類のABS樹脂ヒールにおいて、塗装の有無と硬度の差にかかわらず、けがき針による引っかき傷処理のうちの「ヒール先端から30mmの箇所へ水平方向」を施した試料に著しい強度低下が認められた(図6)。

しかし、91-素-補強芯と107-素-補強芯に関しては、この引っかき傷処理を施しても強度の著しい低下は見られず、性能要件の5Jを超えていた(図7)。ヒールの製造や運搬時、あるいは婦人靴の着用時や保管時にヒール表面に傷が付いた場合には取扱いに注意が必要であることが示唆されたが、補強芯入りのヒールを使用することで傷による著しい強度低下は防げることがわかった。

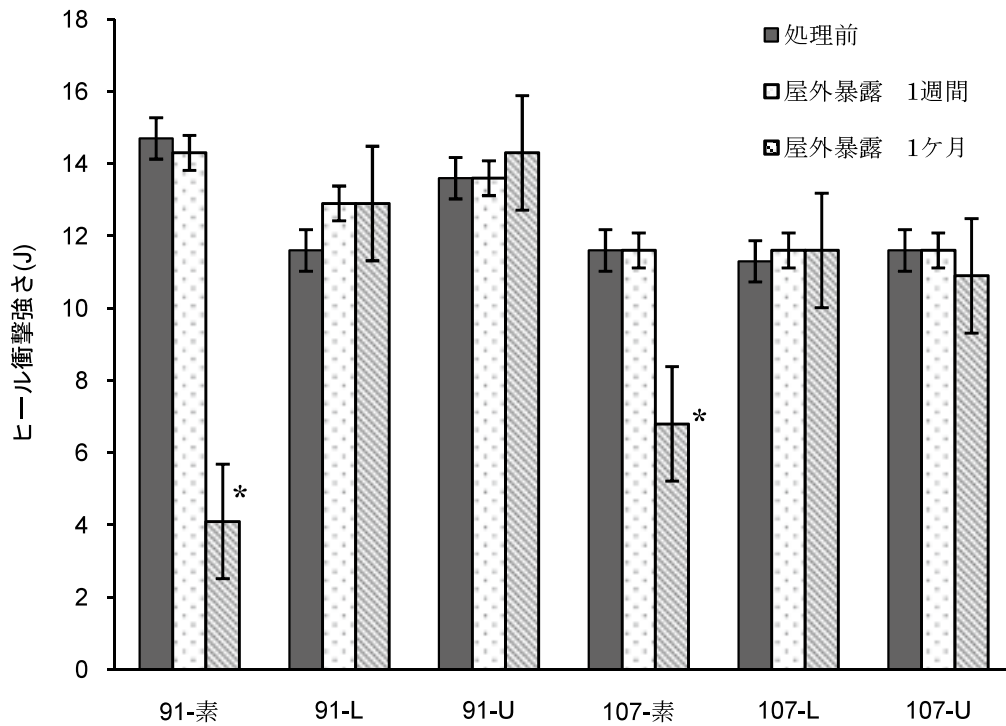


図4 屋外暴露後のヒール衝撃強さの測定結果
(*:有意水準1%で有意差あり)

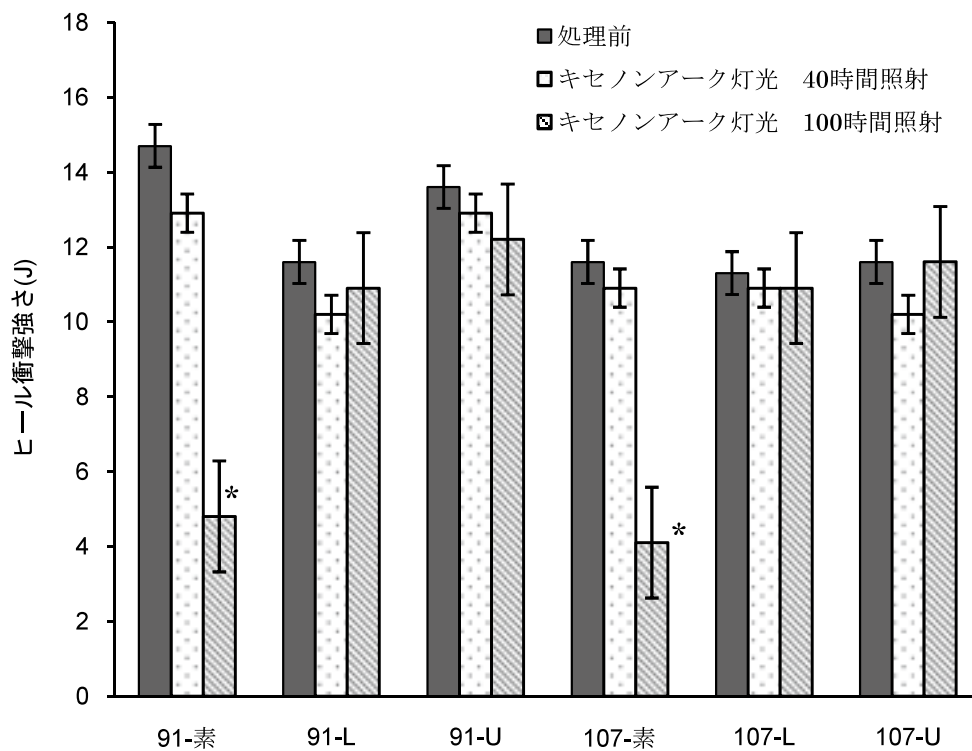


図5 キセノンアーク灯光照射後のヒール衝撃強さの測定結果
(*:有意水準1%で有意差あり)

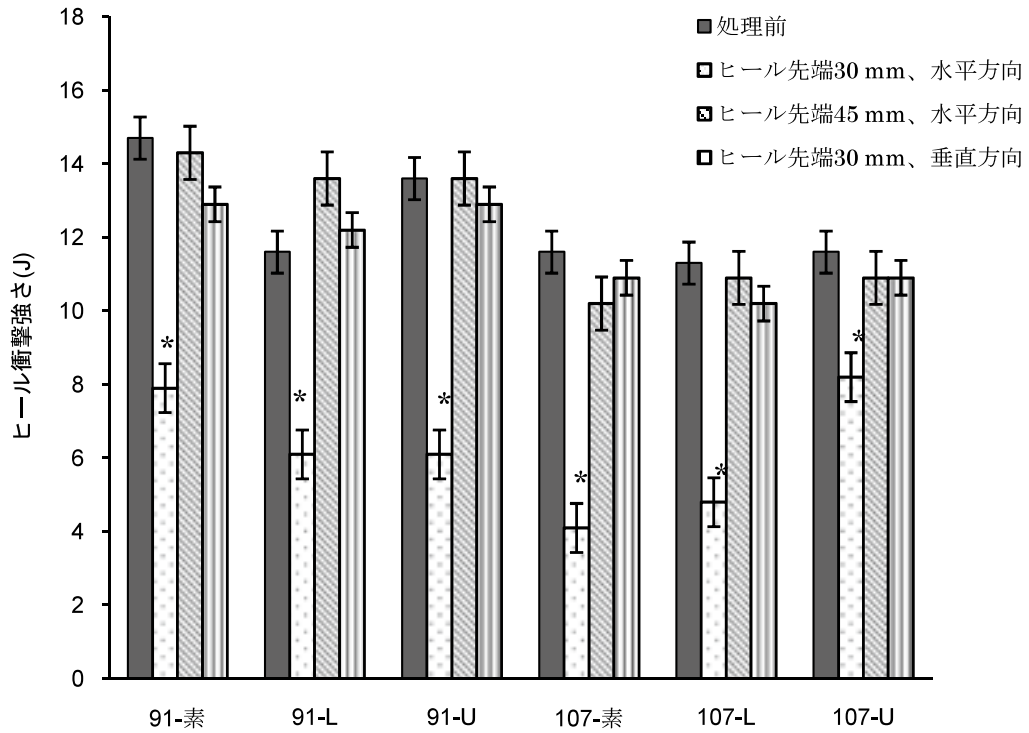


図6 引っかき傷処理後のヒール衝撃強さの測定結果
(*:有意水準1%で有意差あり)

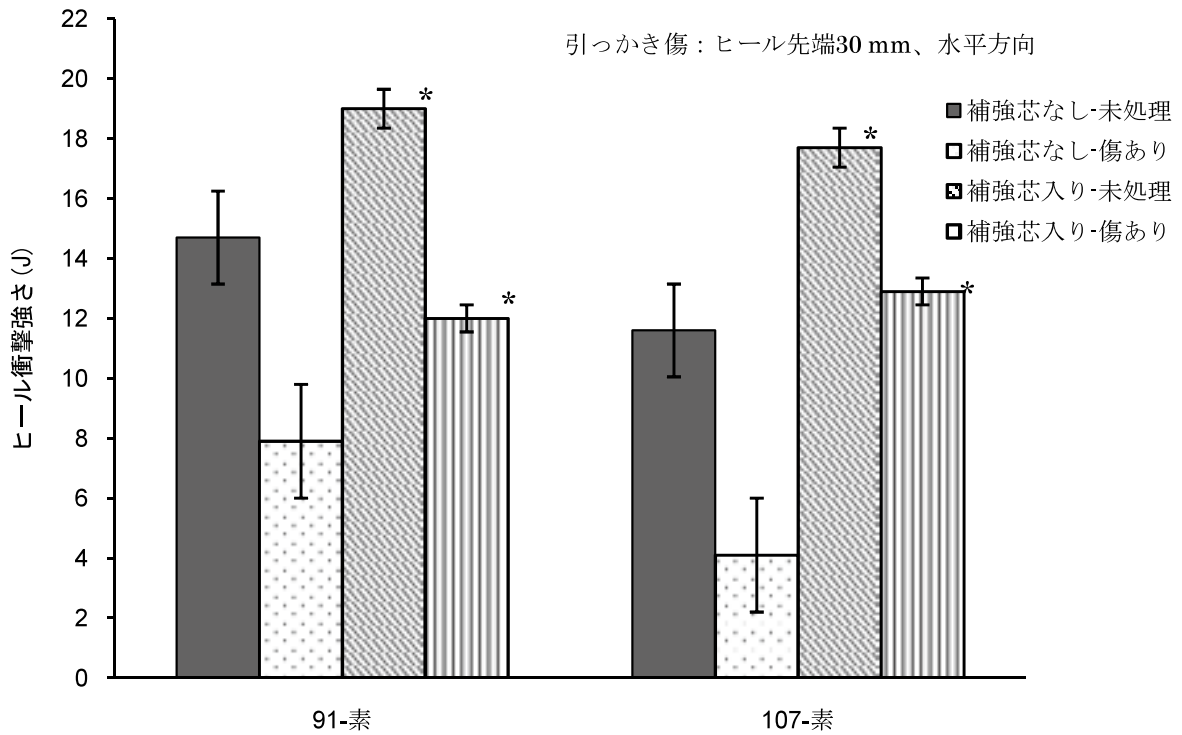


図7 引っかき傷に対する補強芯の効果
(*:補強芯なしのヒールに対して有意水準1%で有意差あり)

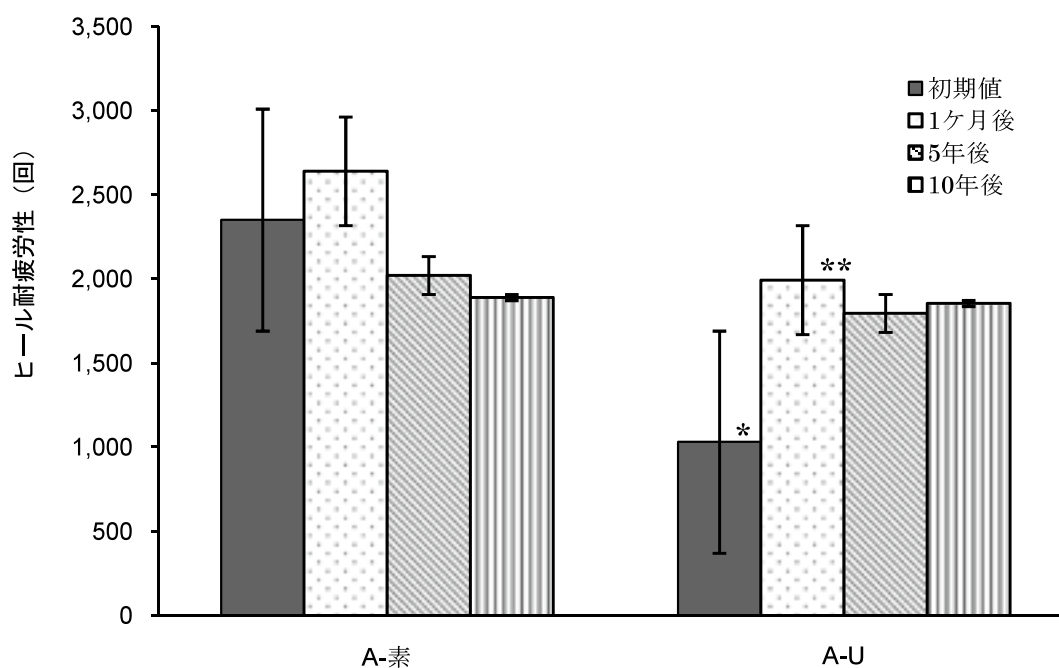


図8 平成15年度入手ABS樹脂ヒールの耐疲労性の測定結果
(ヒールの種類間で、*:有意水準1%で有意差あり、**:有意水準5%で有意差あり)

2.2 長期保管の影響

平成15年度に入手し、温度20℃、相対湿度65%の環境で10年間保管した国産ABS樹脂ヒールの耐疲労性を測定した結果(図8)、強度の低下は見られず、本試料の耐久性の高さが確認された。

3. まとめ

靴の代表的なパーツであるヒールについて、国産のABS樹脂ヒールを実験試料とし、着用中や保管中の事故防止を図ることを目的とし、耐久性に関するデータを収集した。その結果は以下のとおりである。

- (1) 本実験に用いたヒールにおいては、高温高湿処理、低温処理、低温処理と高温高湿処理の繰り返し、オゾン暴露、水浸漬、土壌埋没による強度の低下は認められなかった。
- (2) 未塗装のヒールでは屋外暴露、キセ

ノンアーク灯照射により強度の著しい低下が見られた。したがって、ヒールに塗装を行うことが事故防止に繋がることが示唆された。

- (3) ヒール表面にけがき針による引っかき傷をヒール先端から30mmの箇所
- に水平方向に付けた試料では著しい強度低下が認められた。しかし、焼き入れしたSK鋼パイプを補強芯として入れることで、引っかき傷が付いてもヒール衝撃強さの性能要件である5 Jを超える高い強度を保持することがわかった。
- (4) 20℃、相対湿度65%の環境で10年間保管した国産ヒールには強度低下は見られず、耐久性が高いことが認められた。したがって、実績のある国産ABS樹脂ヒールを使用することによって、事故防止を図ることが可能であると考えられる。

参考文献

- 1) 婦人靴ハイヒールの強度に関する研究（第1報），かわとはきもの, **139**, 都立皮革技術センター台東支所発行, 12 (2007)
- 2) 婦人靴ハイヒールの強度に関する研究（第2報），かわとはきもの, **140**, 都立皮革技術センター台東支所発行, 16 (2007)
- 3) 百靴事典, シューフィロC&Cネットワーク編, P. 110 (2004)
- 4) Lovelock, D. W. and Gilbert, R. J.: 微生物による材料劣化, 講談社, 1979
- 5) 三神武文, 三井由香里, 上條幹人, 大武義人, 渡辺勝, 柳本洋一, 古屋武雅: 汎用プラスチックの寿命評価に関する研究-ポリマーの温度と光の相乗効果による劣化への影響, 山梨県工業技術センター研究報告No. 19, P. 66 (2005) .
- 6) 大武義人: 腐食と劣化 (6) 合成樹脂 (ゴム・プラスチック) の劣化評価・分析方法, 空気調和・衛生工学, **80** (1), 69 (2006)
- 7) 大石不二夫, 成沢郁夫: プラスチック材料の寿命-耐久性と破壊, 日刊工業新聞社, 初版第1刷, P. 8 (1987)