

靴材料の経時変化に関する研究

(2) 表底用加硫ゴム

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。その第二報として表底用加硫ゴム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。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表底用加硫ゴムについて、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

ゴムとは元来ゴムの木から得られる無定形かつ軟質の高分子物質のことであるが、現在では合成ゴムのような有機高分子を主成分とする一連の高弾性材料を総称して指すことが多い。ゴムの定義は、JIS（日本工業規格）、BS（英国規格）、ASTM（米国材料試験協会）、日本税関等が提案しているが、その幅は広く、未だ確定的ではない。

本実験では、国内の表底メーカーにより加硫成形した3種類のスチレン－ブタジエ

表1 実験に用いた表底用加硫ゴムの性状

略称	用途	硬度	密度 (mg/mm ³)	表面き裂防止剤	非補強性充填剤の配合比率
ゴムA	紳士靴用 (高級)	78A	1.2	○	低
ゴムB	紳士靴用 (一般)	78A	1.2	×	低
ゴムC	婦人靴用 (一般)	74A	1.2	×	高



図1 実験に用いた加硫ゴム (左からゴムA、ゴムB、ゴムC)

ンゴム (SBR) を「表底用ゴム」と称し試料とした。加硫条件は3種類ともすべて、温度は138℃、反応時間は約9分間である。

3種類の試料 (以下ゴムA、ゴムB、ゴムCと記す) の基本的性状と外観をそれぞれ表1と図1に示す。

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%：200時間
低温	某社社内規格	-20℃：3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
熱酸化	JIS K 6257	80℃、72時間
オゾン暴露	JIS K 6259	40℃、50 ppm：100時間
屋外暴露	JIS K 7219	1ヶ月間、3ヶ月間
キセノンアーク灯照射	JIS K 7350-2	50℃：100時間
土壌埋没	Lovelock らによる微生物による劣化 ¹⁾	6ヶ月間

元々の厚さは6mmであったが、3mmに漉いたものも用意した。前者は硬度、密度、厚さ、圧縮永久歪み、耐摩耗性の測定に、後者は引張強さの測定に供した。ゴムAのみ表面き裂防止剤が添加されており、価格がゴムBとゴムCに比べやや高い。

ゴムCの成分の特徴としては、ゴムAとゴムBに比べ、非補強性充填剤（増量剤）である炭酸水素カルシウムとハードクレイの配合比率が高いことが挙げられる。

なお硬度は、JIS K 6253「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—硬さの求め方」に基づき、（株）テクロック製デュロメータのタイプAを用いて測定した。

1.2 劣化促進処理

3試料に表2に示す劣化促進処理を施した。

高温高湿処理と低温処理にはESPEC社の恒温恒湿器PR-3KP、熱酸化処理にはTABAI社のギヤー式熱老化試験機GPS-112、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、キセノンアーク灯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¹⁾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

3試料を温度20℃、相対湿度65%の環境に保管し、入手直後、1ヶ月後、3ヶ月後、6ヶ月後、1年後、2年後の物性を測定した。

1.4 物性の測定

劣化促進処理を施した試料および温度20℃、相対湿度65%の環境に保管した試料の圧縮永久歪み、耐摩耗性、引張強さを測定した。

圧縮永久歪みについてはSATRA TM64「圧縮永久歪み—一定応力法」の実験法1に基づき、SATRA式圧縮永久歪み測定機を用いて測定した。すなわち、直径14.0mmに型抜きした試料に11.0MPaの圧力を加え、温度20℃、相対湿度65%の環境で24時間保持し、処理前後の厚さから圧縮永久歪み（%）を算出した²⁾。

耐摩耗性についてはISO 20871「履物—表底の試験法—耐摩耗性」に基づき測定した。

引張強さについてはJIS K 6251「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—引張特性の求め方ダンベル状2号形」に基づき測定した。

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

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

3 試料とも本実験で行った劣化促進処理による圧縮永久歪み、耐摩耗性、引張強さの低下は見られなかった。また、これらの試験に付随して測定した硬度、厚さ、密度にも変化は認められなかった。圧縮永久歪み、耐摩耗性、引張強さの測定結果をそれぞれ図2、図3、図4に示す。

物性の低下はなかったもの、屋外暴露3ヶ月後のゴムCの表面に変化が見られた。ゴムCのみ屋外暴露3ヶ月後、肉眼でもわかる顕著なき裂が表面全体に発生した。3試料の初期状態と屋外暴露3ヶ月後の表面の顕微鏡像を図5に示す。

ゴムCには表面き裂防止剤が配合されていない。ゴムBにも表面き裂防止剤は配合されていないがゴムCに見られるようなき裂は生じなかった。この差は両者の組成の違い、すなわちゴムCにおいては非補強性充填剤（増量剤）である炭酸水素カルシウムとハードクレイの配合比率が高いことが原因と推測される。

前述のように屋外暴露3ヶ月後でもゴムCの物性低下は見られなかった。したがって、このき裂はゴムCのごく表面に生じたものと考えられる。

ゴム、特にブタジエンゴムは紫外線により劣化しやすいことが指摘されている³⁾。ゴムCは屋外暴露により紫外線の影響を受け、表面にき裂が生じたと推測される。表面き裂防止剤不添加で、非補強性充填剤の配合比率が高いゴムは、劣化が早い可能性があることが示唆された。

2.2 長期保管の影響

温度20℃、相対湿度65%の環境に2年間保管した後も3試料の物性の低下は見られ

ず、本試料の耐久性の高さが認められた。圧縮永久歪み、耐摩耗性、引張強さの測定結果をそれぞれ図6、図7、図8に示す。

3. まとめ

靴の代表的なパーツである表底について、国産の加硫ゴムを実験試料とし、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) 本実験に用いた加硫ゴムにおいては、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、熱酸化、オゾン暴露、キセノンアーク灯光照射、土壌埋没による物性の低下は見られなかった。

(2) 物性の低下はなかったが、屋外暴露3ヶ月によって、表面全体に顕著なき裂が発生したものが認められた。表面き裂防止剤不添加で、非補強性充填剤の配合比率が高いゴムは、劣化が早い可能性があることが示唆された。したがって、表底材料としての性能に優れた加硫ゴムを用いることが、事故防止に繋がると考えられる。

参考文献

- 1) Lovelock, D. W. and Gilbert, R. J.: 微生物による材料劣化, 講談社, 1979
- 2) Harvey, A., J., Footwear materials and process technology, A Larsa Publication, P. 182 (1999)
- 3) 中村勉, 大武義人: 腐食と劣化 (5) 合成ゴム材の劣化について, 空気調和・衛生工学, 79 (11), 59 (2005)

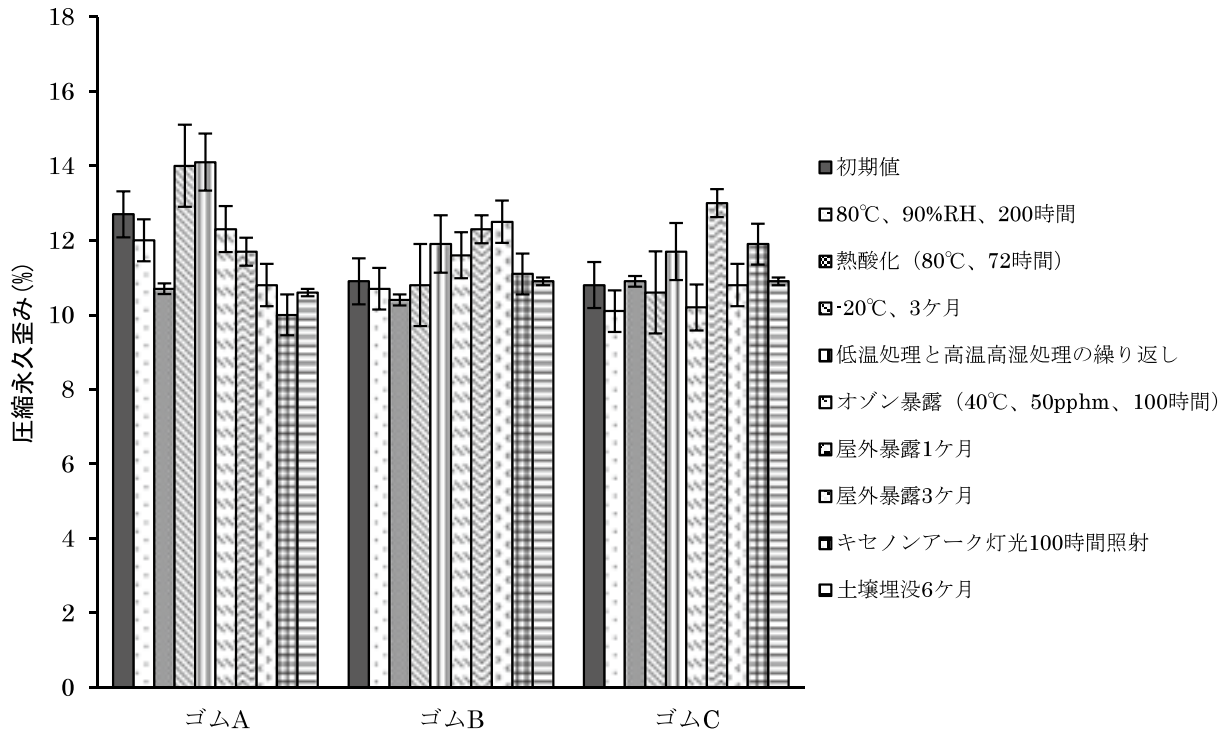


図2 圧縮永久歪みの測定結果 (劣化促進処理)

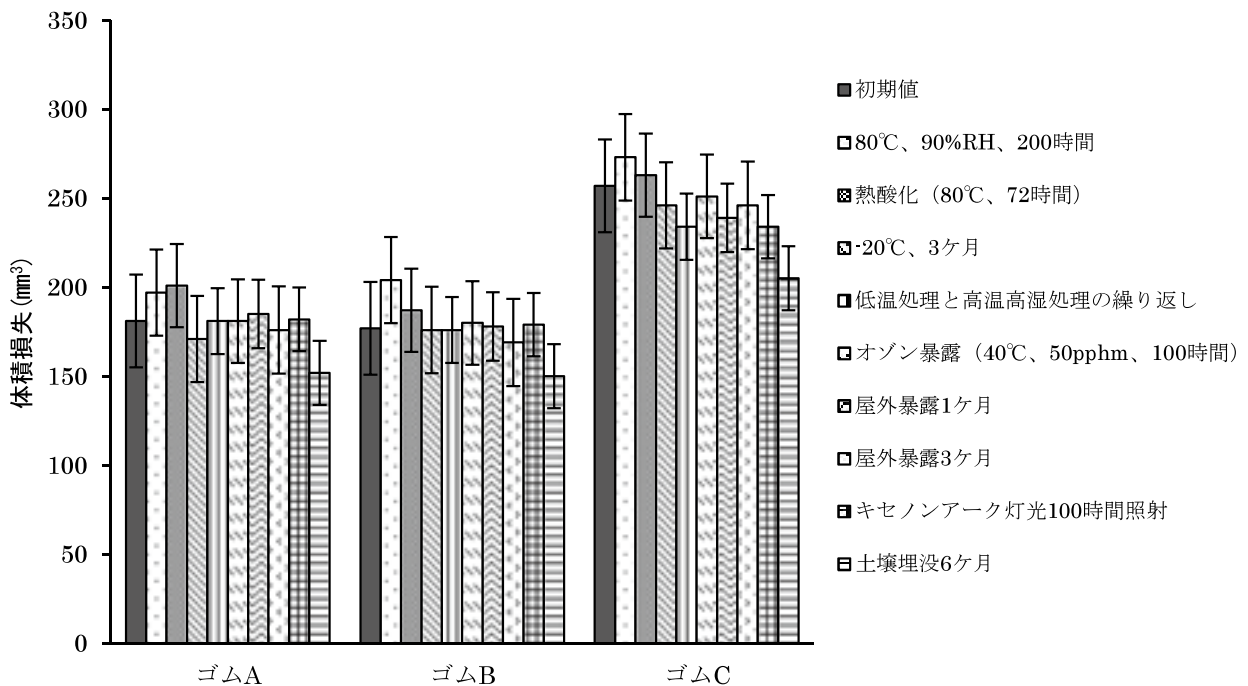


図3 耐摩耗性の測定結果 (劣化促進処理)

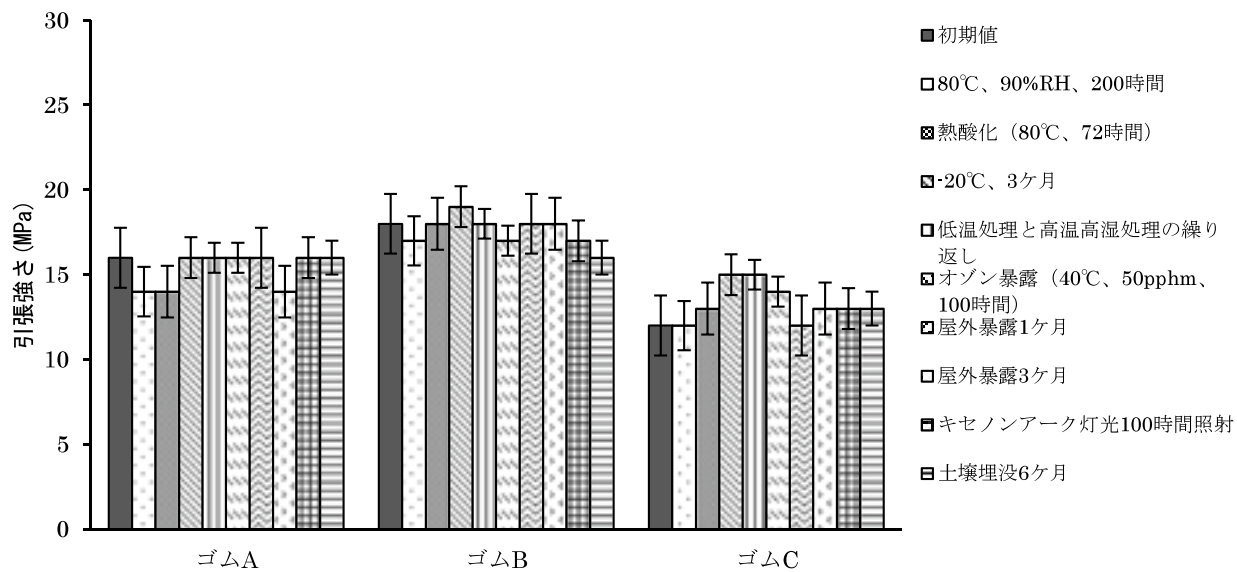


図4 引張強さの測定結果 (劣化促進処理)

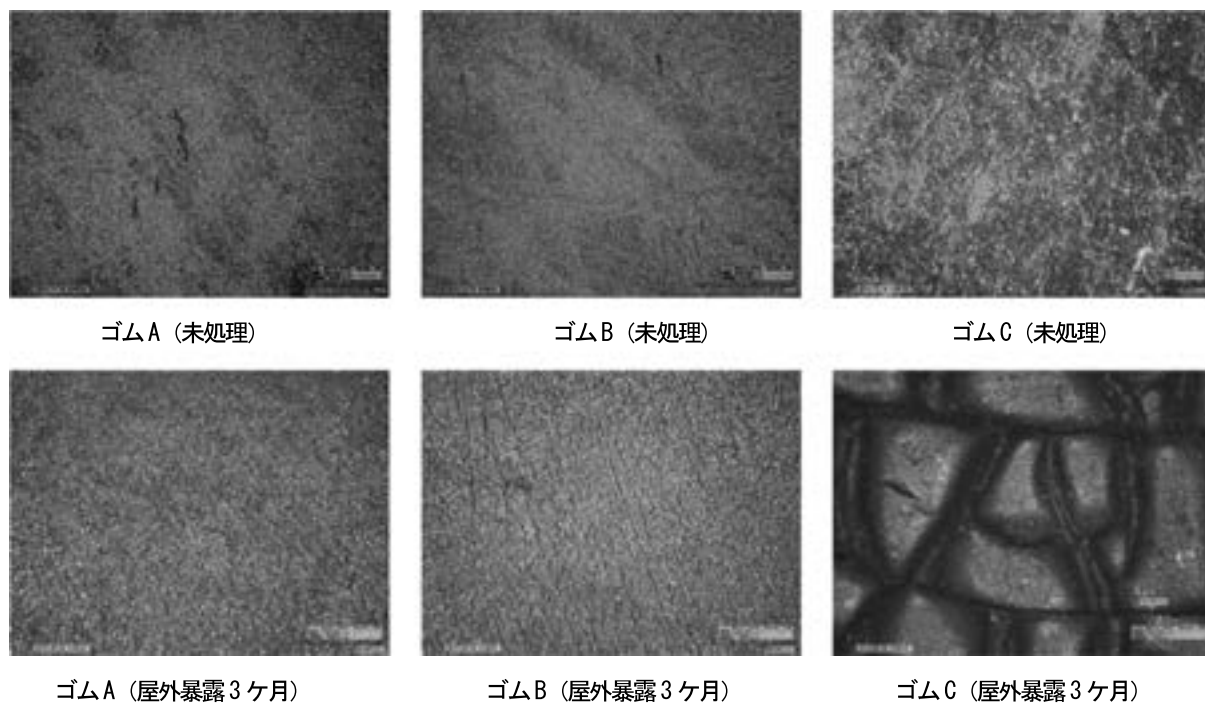


図5 表底用加硫ゴムの表面の顕微鏡像

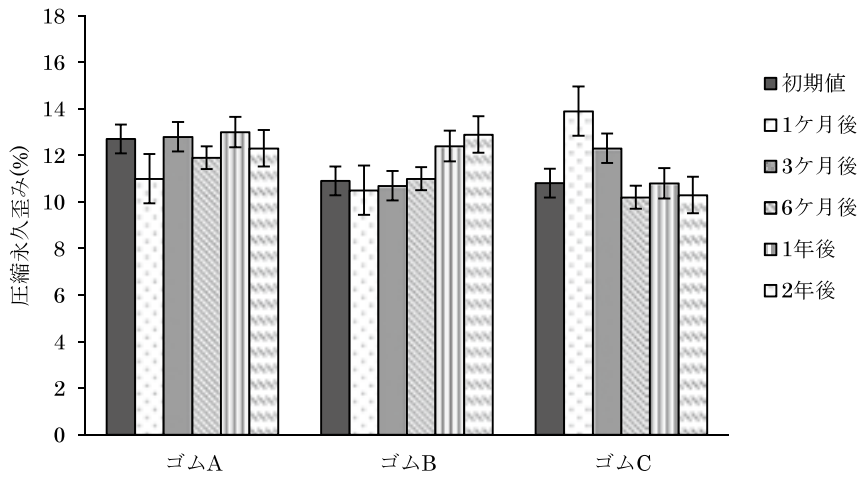


図6 圧縮永久歪みの測定結果 (温度20℃、相対湿度65%で保管)

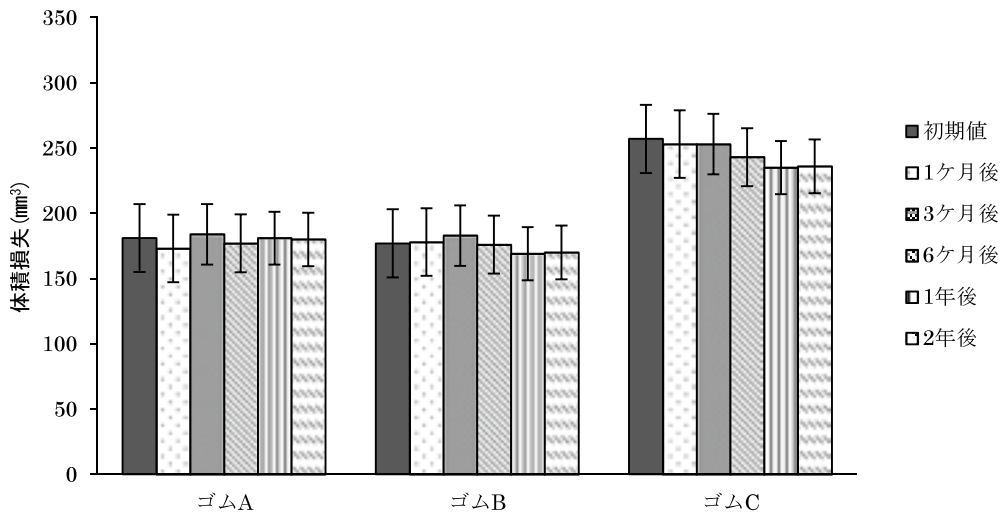


図7 耐摩耗性の測定結果 (温度20℃、相対湿度65%で保管)

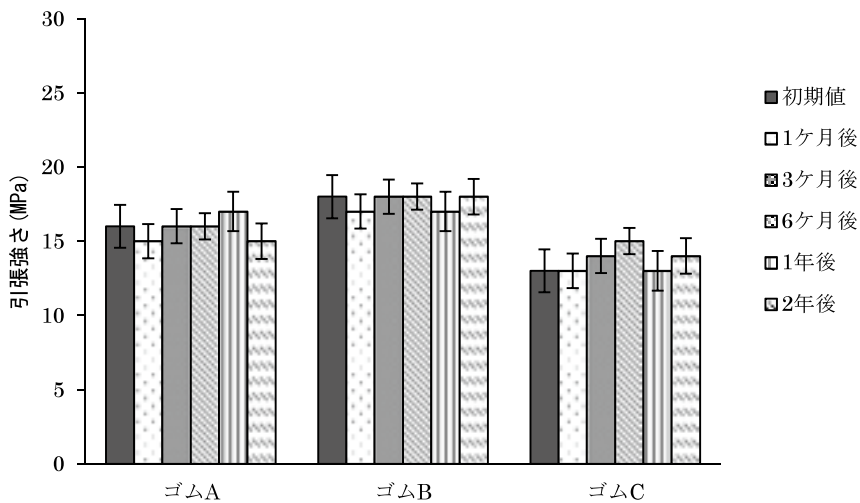


図8 引張強さの測定結果 (温度20℃、相対湿度65%で保管)