

ポリウレタン底材の性状調査

都立皮革技術センター台東支所 黒田良彦

1. 目的と背景

靴のポリウレタン底材やトップピースは短期間で劣化する問題があり¹⁾、品質の改良が繰り返されてきた。最近では、技術開発が進んで国内で高品質なポリウレタンが製造されて広く使用されている。しかし、これら最新のポリウレタン底材の品質については未知の部分があり、性状や耐久性に関する情報が求められている。また、一方では海外産低価格靴に使われているポリウレタンの品質に関する情報が求められてもいる。現在の表底やトップピースに用いられるポリウレタンの性状を把握し、その耐久性に関するデータを収集することにより、靴メーカーのより適切な素材選びを手助けすることを本研究の目的とする。

2. 調査の内容

1) 試料

- ・トップピース用（国産）

ポリウレタン素材でシート状、厚さ：5mm、2mmの2種類を表1に示す。

- ・表底（国産）

ポリウレタン素材で表底の形状に成型されたものを表2に示す。

- ・市販靴

浅草および上野周辺の靴販売店にて、低価格商品を中心に紳士靴（スニーカー、ウォーキングシューズ、ビジネスシューズ、サンダルなど）や婦人靴（パ

ンプス、ウォーキングシューズ、サンダルなど）を購入して試料とした。総数、114点の試料を収集した。

表1 トップピース用試料

試料	ウレタンタイプ	硬度	密度 (mg/mm ³)
① ET880	ポリエーテル系	80A	1.1
② 1190ATR		90A	1.1
③ 1164D		65D	1.2
④ ET680	ポリエステル系	80A	1.2
⑤ ET690		90A	1.2
⑥ ET164D		65D	1.2

表2 表底試料

試料	ウレタンタイプ	硬度	密度 (mg/mm ³)
⑦ PV	ポリエーテル系	55A	0.86
⑧ AG37	ポリエステル系	50A	0.62
⑨ V561		55A	0.64
⑩ ML-82F		50A	0.64

2) ポリウレタンの成分分析

ポリウレタン成分の違いにより劣化促進処理での変化が発生するのかを確認するために、トップピース用素材、表底、市販靴試料の一部について熱分解GC-MS（ガスクロマトグラフ-質量分析）を用いたポリウレタンの成分分析を行った。

3) 定温定湿状態保管

温度20℃、相対湿度65%の一定温湿度状

態に試料を保管して、期間毎に性状変化を調べた。

- 測定項目：硬度 (JIS K 6253)、密度
厚さ (JIS K 6250)
圧縮永久歪み (SATRA TM64)
耐摩耗性 (ISO 20871)
引張強さ (JIS S 5050)
引裂強さ (JIS S 5050)

初期値、3か月後、6か月後、9か月後、12か月後、24か月後

4) 劣化促進処理

- ・低温処理：-20℃：6か月間、12か月間
- ・屋外暴露：JIS K 7219 1か月間、3か月間
- ・高温高湿処理：70℃、相対湿度95%：100時間、200時間、300時間 (ASTM米国材料試験協会 (American Society for Testing and Materials)：7日間 (168時間) 処理が一般家庭で使用された場合の約1年分に相当するといわれている。)
- ・オゾン暴露：JIS K 6259 40℃、50pphm：100時間
- ・キセノンアーク灯照射：JIS K 7350-2 50℃：100時間
- ・土壌埋没：微生物による材料劣化 6か月間
- ・アルカリ溶液への浸漬：5%水酸化ナトリウム70℃、24時間

上記の劣化促進処理を行い、硬度、厚さ、密度、圧縮永久歪み、耐摩耗性、引張強さ、引裂強さの変化を調べた。

5) 市販靴の素材判別

靴の品質表示では靴底の素材についての表記義務がないために、FTIR(フーリエ変換型赤外分光光度計)で計測した赤外線吸収スペクトルの分析から底材の素材判別を行った²⁾。

6) 市販靴の表底耐摩耗性

市販靴から表底を取り出し、耐摩耗性を

測定しISO規格の「表底の性能要件」(ISO/TR20880)と比較検証して市販靴の性能を調べた。

3. 調査の成果

1) ポリウレタンの成分分析

試料13点について、分析結果の代表的なイソシアネートとポリオールを表3に示す。

表3 ポリウレタンの成分分析結果

	イソシアネート	ポリオール
①ET880	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)	ブチルエーテル
④ET680	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)	ブタジエングリコール
⑦PV	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)	ジプロピレングリコール
⑧AG37	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)	エチレングリコール
⑨V561	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)	ブタジエングリコール
市販靴①	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、イソホロンイソシアネート(IPDI)	エチレングリコール
市販靴②	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)	エチレングリコール、ジエチレングリコール
市販靴③	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)	2-メチル-1,3-ジオキソラン
市販靴④	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)	2-メチル-1,3-ジオキソラン
市販靴⑤	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)	エチレングリコール
市販靴⑥	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)	エチレングリコール
市販靴⑦	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)	エチレングリコール
市販靴⑧	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)	エチレングリコール

イソシアネートはすべてジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)が主成分であった。しかし、ポリオール成分はエチレングリコールが多かったが、試料によってはその他の成分が検出された。

2) 定温定湿状態保管

硬度、厚さ、密度、圧縮永久歪み、耐摩耗性、引張強さ、引裂強さに関しては、すべての試料で定温定湿状態保管中における初期値との変化は3か月後、6か月後、9か月後、12か月後、24か月後も見られなかった。検定の結果、データの有意な差は認められなかった。

3) 劣化促進処理

低温処理、屋外暴露、オゾン暴露、キセノンアーク灯照射、土壌埋没による、硬度、厚さ、密度、圧縮永久歪み、耐摩耗性、引張強さ、引裂強さの大きな変化は無く、検定の結果、データの有意な差は認められなかった。

明らかな変化が認められた劣化促進処理は高温高湿処理とアルカリ溶液への浸漬処理であった。ポリオールがエチレングリコールである試料⑧と⑩およびポリエーテル系試料⑦の耐摩耗性が大きく低下した。しかし、ポリオールがブタジエングリコールである試料⑨では、この現象は見られなかった。(図1)

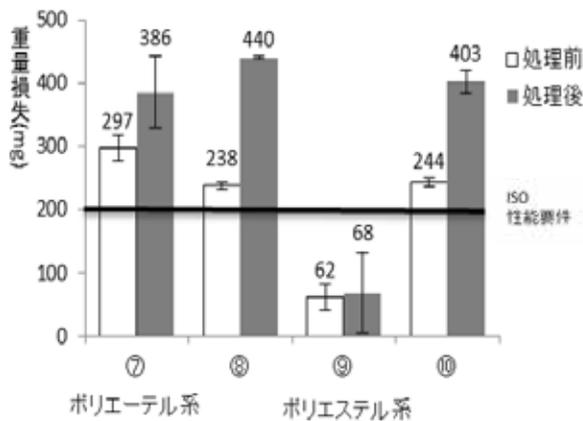


図1 高温高湿処理による耐摩耗性の変化

また、試料⑨は処理前の重量損失が低いことから耐摩耗性に優れた素材、すなわち歩行による底材の擦り減りが少ないことが明らかになった。

アルカリ溶液浸漬処理においてもポリオールがエチレングリコールである試料は激しく劣化したが、ブタジエングリコールの試料について劣化は観察されず、実験前と変化はなかった(図2)。これらの結果から、ポリオールがブタジエングリコールであるポリウレタンは様々な劣化促進処理にも耐久性を示し優秀さが明らかになった。



図2 アルカリ溶液浸漬による外観変化

4) 市販靴の表底素材判別

FTIRによる素材分析の結果、ポリウレタン、EVA(エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂)、SBS(スチレン・ブタジエン系熱可塑性樹脂)、ゴムなどに大別できた(図3)。

ポリウレタンと判別した製品のすべてが、ポリエーテル系ではなく、一般的に加水分解が起きるといわれているポリエステル系のタイプだった。

生産国別は低価格品を中心に収集したことから中国製が大半を占めたが、次いで日本製のものが多かった(図4)。

5) 市販靴の表底耐摩耗性

市販靴114点でISO規格の耐摩耗性の性能要件を満たさないものが58点あった。

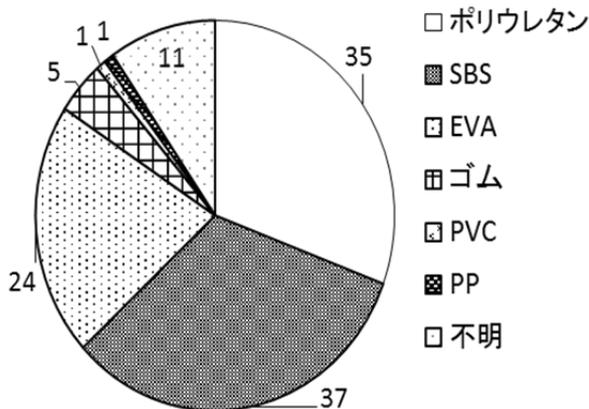


図3 市販靴の表底素材

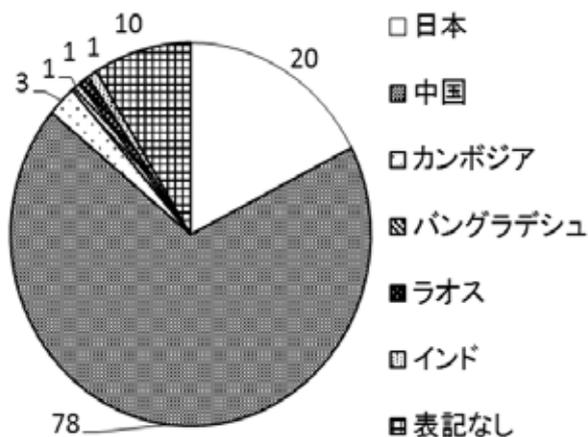


図4 市販靴の生産国

それらを素材別で見るとポリウレタン26点(中国25点、日本1点)、SBS22点(中国19点、日本3点)、EVA4点(中国3点、日本1点)、ゴム5点(中国4点、日本1点)、PVC1点(中国1点)であった(図5)。

また、耐摩耗性性能要件未満数の購入価格と生産国別グラフを図6に示す。低価格(2000円以下)の靴は69点中43点(62%)が耐摩耗性の性能要件を満たさないもので、中国製品の高い割合が明らかになった。

図7に耐摩耗性性能要件未満数の素材と生産国別グラフを示す。素材ではポリウレタンが最も多く、同様に中国製品割合が高かった。

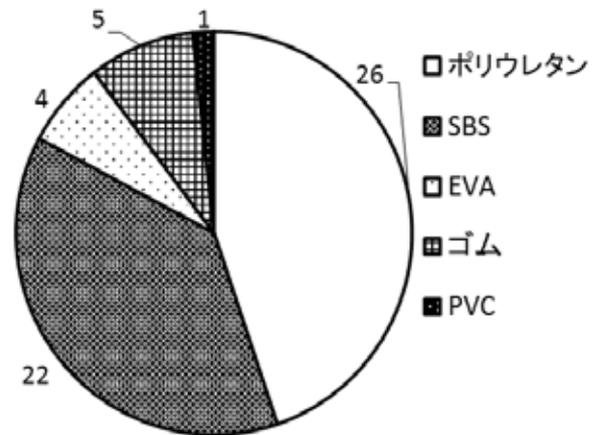


図5 耐摩耗性性能要件未満数の素材別

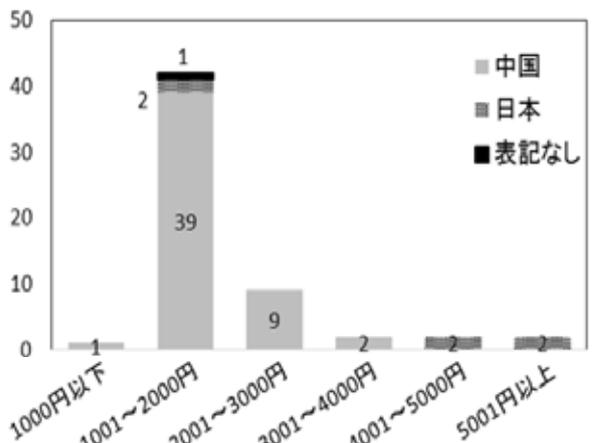


図6 耐摩耗性性能要件未満数の購入価格と生産国別

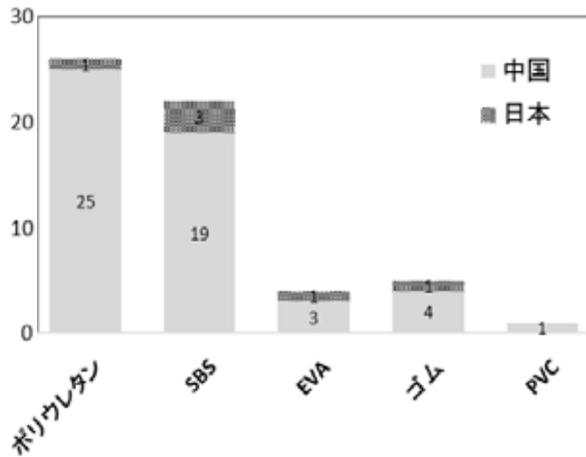


図7 耐摩耗性性能要件未満数の素材と生産国別

4. まとめ

1) 国産ポリウレタン表底

本実験で用いた国産のポリウレタン表底材は、低温処理、オゾン暴露、屋外暴露、キセノンアーク灯光照射、土壌埋没によっても物性の変化は認められなかった。しかし、高温高湿処理とアルカリ溶液への浸漬では、ポリウレタンの成分であるポリオールの違いによる変化が認められた。耐摩耗特性はエチレングリコールのポリエステル系ウレタン試料およびポリエーテル系ウレタン試料が低下した。しかし、ポリオールがブタジエングリコールの試料についてはこのような現象は認められず、処理前の耐摩耗性も高いことから優秀な素材であることが示唆された。

2) 市販靴の表底

市販靴の表底素材はポリウレタン35点(30%)、SBS 37点(33%)、EVA 24点(21%)、その他18点(15%)であった。ISOの「表底の性能要件」と比較検証して市販靴表底の耐摩耗性を調べた結果、114点中で摩耗性の性能要件を満たさないものが58点(50%)あった。58点中52点(90%)は中国産であり、低価格(2000円以下)の靴は69点中43点(62%)が耐摩耗性の性能

要件を満たさないという高い割合が明らかになった。

参考文献

- 1) ポリウレタン靴底の劣化要因, 皮革科学, Vol.42, No.2, P83-89 (1996)
- 2) ATR-FTIR法による高分子材料表面の定量分析、「材料」(J.Soc.Mat.Sci., Japan), Vol.54, No.4, P358-360 (2005)