

## 『クレーム事例から学ぶ革の特性12』

### 収縮・硬化・変色（2）

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<sup>1)</sup>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、参考にしていただきたい。

#### 2. 収縮・硬化・変色

今回は化学薬品が原因と思われる事例について紹介した。今回も同様の原因で生じた事故事例と熱など他の原因による事例に分けて紹介する。収縮・硬化に関する相談を多く受けたが、そのほとんどが革や革製品には全く問題がなく、革の知識不足に基づく取り扱い上の問題であった。

##### 2.1. 革製品の収縮・硬化・変色に関わる苦情事例

###### (1) 化学薬品が原因と思われる事例

事例 1：リュックサックが破損していた<sup>2)</sup>  
(写真 1-1、1-2、1-3)

申出：オーストリッチ革製のリュックサック（淡い茶色、キャメル）を使おうとタンスから出すと、リュックサック左横部分と左側肩紐の一部が色濃く変色、穴が開いて破損していた。

外観観察：リュックサックを観察したところ、申出どおりリュックの正面の左横部

分に一部黒く変色し大きく穴の開いた部分が認められる。また、その横の背に当たる部分にも同様の穴の開いた『破れ』部分が認められる。さらに、肩紐の左部分に黄色く、あるいはこげ茶色に変色した部分が観察できる。これらの破れた部分の一部には、濃い茶色の粘稠な液体が付着しているのが観察される。

原因：この濃い茶色の粘稠な液体を採取し pH 試験紙を用いて pH を確認したところ、非常に強い酸性（pH 1 程度）を示した。また、この液体を蒸留水で希釈後、塩化バリウム水溶液の中に滴下したところ、白濁し沈殿が認められた。さらに、同様にして硝酸鉛水溶液の中にも滴下したところ、塩化バリウム水溶液と同様に白濁し沈殿が認められた。このことから、次のような反応が考えられた<sup>3,4)</sup>。



この結果から、 $\text{SO}_4^{2-}$  の存在が考えられる。以上の結果より、濃い茶色の粘稠な液体には硫酸が含まれていることが考えられた。

硫酸は無色無臭の粘性のある酸性の油状液体で、化学式  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で表され酸化力が強い。また、脱水作用が強く有機物はこれに触れば炭化してしまう。人が触れると皮膚は火傷をする<sup>5)</sup>。

キャメル色が茶色に変色しているのは

リュックサックの革（オーストリッチ）の中の色素（染料）が溶出し濃縮した結果と考えられた。こげ茶色の部分は、硫酸溶液により革が収縮、溶解し、革タンパク質が焦げ炭化した跡か、色素（染料）の濃縮によるものと考えられる。革はコラーゲンというタンパク質を主成分としており、これは硫酸などの強い酸に触れると溶解する性質がある。硫酸溶液が革に直接接触すると、徐々に革の中に浸透が始める。一旦、革の中に浸透が始まると、革は溶けて欠落していく。肩紐の変色についても上記と同様に硫酸の付着によるものと考えられる。

身の回りにある日用品で考えられる硫酸の用途としては、自動車のバッテリー液などが代表例であり、その他に殺菌剤、殺虫剤、除草剤、防腐剤などの基礎原料としての利用がある。最近では、硫酸は化学工業の基礎原料のみならず、半導体の洗浄にも使用されるなど、その需要は年々増加傾向にある<sup>5)</sup>。

なお、濃硫酸は極めて強い脱水作用（強い発熱を伴う）およびそれに伴う腐食作用があるので、皮膚その他に付着しないように気をつける必要がある。皮膚に着いた時は、火傷をする恐れがあるので、大量の水で洗うか、大量の希アンモニア水で洗うと良い。不揮発性であるので、濃度の低い硫酸でも水分が蒸発すると濃縮されるので、衣類に付いたまま放置しておく、衣類は溶解してぼろぼろになる。

いつどこで、このリュックサックが硫酸に触れたかは定かではない。しかし、申出者からの聞き取り調査によると、このリュックは自家用車のトランクに入れることがしばしばあると記されている。例えば、劣化して交換済みのバッテリーを廃棄するために、自家用車のトランク

に入れて運搬した。この時に、バッテリー液がこぼれてトランク内に付着していた。このことに気づかずに、この上にリュックサックを置いた。その結果、このような事故につながったことなどが考えられた。

また、業務等で硫酸を取り扱う工場に出入りをした。例えば、硫酸、リン酸肥料製造、化学薬品、化学繊維、皮革の製造工場などに入出入りしたことなども考えられる。

**事例 2**：羊革ゴルフ手袋を使用後洗ったところ収縮・硬化・溶解した<sup>6)</sup>(写真 2-1、2-2)

**申出**：羊革製のゴルフ手袋を初めて使った時には、掌側が青く変色した。3回目に使用した時は雨の日であった。その時、手袋がなぜかぬるぬるとして手触りが何となく気持ち悪かった。他の手袋と一緒にキャディバッグの中に10日間放置していた。ゴルフ手袋は複数持っているが、この手袋だけがぬるぬるとした滑りがあり、気持ち悪かったので、他の手袋と一緒にバケツの中で洗剤を使って手洗いをした。しかしながら、この手袋だけは依然として滑りは除去できなかった。他の手袋と一緒に干していたら、この手袋だけが穴が開いて破れていた。よく見ると破れではなく一部がなくなっていた。溶けてしまったのであろうか。洗濯後、干し上げるときには、依然滑りはあったが、その時点では手袋は壊れてはいなかったと思う。破れなどがあれば、干す時に気がついていたと思うので、なぜ、このようになったのか不思議だ。

**外観観察**：革はエチオピアシープで、色はパールホワイトであった。これは、高級手袋用羊革として最も有名な革である。

事故品は革本来の柔軟性は全くなくなり、収縮・硬化して白色の革が黒ずんで見えた。また、部分的に革はかなり硬くなり、革がなくなっている箇所があった。まるで溶けてなくなったように見える。

**原因：**この現象の原因を究明するために、事故品と同等の羊革をメーカーから提供してもらい、これらについて再現試験や各種の分析を行った。

まず、再現試験として、以下のような6種類について検証した。

- 1) 家庭用洗濯機による洗濯：糸洗い専用の洗剤を用いて洗濯とすすぎの操作を2回繰り返した。その後、引き続いて合成洗剤を用いて家庭内の衣料と一緒に混合して洗濯とすすぎの操作を5回繰り返した。その結果、洗濯後の革を触ってみたが、滑りは認められなかった。また、干し上げて乾燥させたところ顕著な収縮や硬化も認められなかった。
- 2) 汗浸漬試験：人工的に調製したアルカリ性汗液（JIS K6560：2020 a法、pH：8.0、常温）中に5日間連続して浸漬した。この場合も革表面は滑りは認められなかった。乾かしても顕著な収縮や硬化は認められなかった。
- 3) 耐熱性試験：熱湯（95℃）の中に10分間浸漬したところ、革は少し硬化、膨潤したが、滑りはなく、また、溶解もしなかった。
- 4) 3) の処理後、温浴（65℃）にして合成洗剤を入れて洗濯したが、滑りはなく、溶解しなかった。
- 5) 4) の処理後、再度、アルカリ性人工汗液（常温）の中に2日間連続して浸漬したが、滑りはなく、溶解しなかった。
- 6) 耐アルカリ性試験：塩化カルシウムの水溶液に接触させた後、合成洗剤を

十分に溶かした水の中に入れ、40℃、18時間静置したところ、革表面はぬるぬると滑り、革は全体的に膨潤し生皮のようになった。また、革の一部は引裂け、部分的に革の形状は無くなり、革は溶解していた。なお、写真2-3には、この試験前後の革の様子を示した。すなわち、試験前の同等の羊革（左側、四角形）と試験後の羊革片を示した。

また同時に、事故品の羊革と同等の羊革を用いて化学分析を行った。以下のように4種類について検証した。

- 1) pH測定：事故品の手袋革について収縮・硬化した部分に蒸留水を滴下し、革を十分に濡らした後、pH試験紙にてpHを測定したところ、pHは『6』を示した。
- 2) 熱分析：事故品の手袋革の収縮・硬化した部分と、同等羊革を十分に湿潤させた後、それぞれの革を用いて、示差走査熱量計（DSC）による熱分析<sup>7,8)</sup>を行った。その結果、同等羊革の熱収縮温度（Ts）は90.2℃であった。一方、事故品から採取した革のそれは61.5℃であると同時に、50℃前後にもう一つのピークがあることが確認された。
- 3) 灰化試験：事故品の手袋革の収縮・硬化した部分と、同等羊革をるつぽに入れて600℃で焼却したところ、両革試料ともに緑味がかかった灰が認められた。このことから、クロム鞣剤の3価クロムの存在が示唆された。
- 4) 蛍光X線分析：3) の緑がかかった灰について蛍光X線分析を行ったところ、同等羊革からクロム（82.5%）、ケイ素（12.1%）、イオウ（1.5%）、この他に鉄とチタンが微量に検出された。一方、事故品の革からはクロム（60.1%）、ケイ素（16.4%）、イオウ（9.9%）、カルシウム



(4.6%)、カリウム (4.1%)、亜鉛 (4.0%) と微量の鉄が検出された。鉄やカリウム、亜鉛などは使用中の汚れなどに起因する物質であると思われる。

以上の結果より、pH測定からはpH6の値が得られた。通常の革製品はpH3~4程度で安定していることから、この値は非常に高いことがわかる。おそらく洗濯を繰り返し行った結果、このようにpHが高くなったと思われる。同等羊革の熱分析 (Ts値90℃) から得られた耐熱性の高さとの革を焼却したとき緑色の灰を確認したことから、これらの革はクロム鞣しが行われていることがわかる。しかしながら、事故品の革の熱分析からは90℃付近にピークが見当たらず、61.5℃という非常に低い値を示していた。このことから、事故品の革は何らかの影響でクロム鞣しが壊れていたものと考えられた。また、50℃近辺で認められたピークは生皮のピークと考えられ、この結果からもクロム鞣しが大きく破壊されてまるで元 (鞣し前) の「生皮」と同等の状態まで変性していることが考えられた。

これらの結果から、この事故原因は以下のような3つの状況下において生じたことが考えられた。

1) 洗濯前に、既に革の変性あるいは分解が部分的に生じていた。

\* ゴルフ時にゴルフ場 (グリーン、芝) に施肥された肥料や融雪剤 (硝酸カルシウム、塩化カルシウムなど) に触れた。

\* ゴルフ終了後、革手袋が汗で湿潤した状態である時、自動車内に放置された。閉め切った車内は真夏には80℃にもなるといわれているので、革は湿熱によって変性し鞣しの破壊が促進された。

\* 自動車のバッテリー液 (硫酸) に触れた。

2) 洗濯中に革の変性あるいは分解があった。

\* 50℃以上にもなる高温水を使用した

\* 洗剤としてアルカリ性の洗剤を使用した

\* 洗剤中のタンパク質分解酵素の影響による

\* 洗剤中の金属イオン封鎖剤の影響による

3) 1) および 2) の複合による変性、または分解が生じた。

以上の3つの要因により羊革の鞣しが壊れ、羊革は生皮状態で乾燥された結果生じた現象と推察された。

## (2) 熱など他の原因による事例

**事例 3** : 紳士靴の甲革が破裂した。また、亀裂したように破損した<sup>9)</sup> (写真 3-1、3-2)

**申出** : 紳士靴の甲革の表面がはじけたように破損しているのに驚いた。何かに引っかけたとか、サッカーなどして荒々しく使用した記憶もない。なぜこのようになったのか知りたい。

**外観観察** : この靴の素材は銀付塗装仕上げ羊革 (黒) である。写真 3-1、3-2 にあるように、両足ともに甲革全体に亀裂が認められる。また、その周辺には白く斑点状になった箇所が認められる (写真 3-3)。聞き取り調査によると、雪国で雪道を歩くことがしばしばあったという。

**原因** : 原因究明のために、試料革を靴甲革の破損部から1mm×5mmの大きさで採取した。これらを用いて、蛍光X線分析による定性分析とDSC (示差走査熱量計) による熱分析<sup>7,8)</sup>を行った。蛍光X線分析結果からは、まずクロムとケイ素、鉄が検出された。クロムは革の鞣し剤に該当し、ケイ素や鉄は着用中に靴に付着した砂などの汚れ成分と考えられる。次いで、カルシウムや塩素が検出されたが、先の事例<sup>1)</sup>に基づくと塩化カルシウムの関与が考えられた。しかし、量的には先の事例で紹介した革の収縮・硬化事故事例ほどの顕著な量は検出されなかった。

この分析結果で最も多量に検出されたのはリン(P)であった。本来、革中にこのように多量にリンが存在することは考えられない。日常生活の中でリンを含むものとして、特殊ではあるが粉末消火器中の粉末にはリン酸アンモニウムが含まれている。また、洗濯洗剤の中に一部リンを含むものがあるくらいである。

次に、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ところ、正常な部位から採取した革では、図1に示すような吸熱反応に伴う吸熱ピークを示すパターンが得られた。このピーク値は110.1℃であった。このパターンについて説明すると、革が外的な熱を受けて温度107.2℃で革タンパク質が収縮を開始し、ピーク値(110.1℃)の所で革の収縮は完了したということである。一方、この靴甲革の亀裂部分から採取した革についても、十分に湿潤させた後、熱分析を行った。その結果、図2に示すように正常部(図1)のような吸熱ピークは存在しなかった。このことは、この亀裂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を完了してしまっていると考えられる。故に、この熱分析結果からは熱吸収ピークは確認できないのである。したがって、この靴甲革は何らか強い熱による影響を受けていたものと考えられる。

なお、この熱収縮開始温度を革の鞣しの程度を評価する指標(液中熱収縮温度: Shrinkage Temperature, Ts)としている<sup>10)</sup>。

以上の結果より、まず当該靴の革は、粉末消火器の粉末に触れたか、あるいは汚れ落としにリンを含む洗剤を用いて洗ったことが考えられる。また、収縮・破損の原因としては、熱分析結果から急

激な熱によるものと考えられる。例えば、激しい雨降りに遭って濡れた革靴を急いで乾かした。これに用いた熱源として、ストーブやドライヤー、アイロン等が考えられる。

また、羊革は乳頭層(銀面層)と網状層(肉面層)との境界部に脂肪細胞が発達して連続層を形成している。鞣製工程で、この脂肪が除去されることによって、この連続層に空隙ができ2層に分離しやすい特徴が羊革にはある。このため、熱による収縮・硬化現象が革の上の層(乳頭層、銀面層)のみで生じた結果、当該の靴のような銀面が破裂したような現象になったものと思われる。

**対策:** 一般的に、革が濡れた状態で加熱されると革タンパク質が変性し、その結果、収縮・硬化現象を起こす<sup>11,12,13)</sup>。この時、革の鞣しが熱によって壊されると同時に革の特性が失われる。濡れた革靴を乾かす場合には、革中に含まれた水分を乾いたタオルやティッシュペーパーを用いて十分に除去した後、シューキーパーで保持して風通しの良い所で陰干しをすることを薦める。また、十分に乾燥後、革が水分を吸収しにくいように、靴クリーム等を用いた手入れや防水剤・はっ水剤の塗布など日頃の手入れを欠かさないことが肝要である。このような事例は靴に関わらず、革製品全般に共通していることでもあるので、革製品が濡れた時には乾かすために強烈な熱をかけてはいけないということを消費者に対して徹底して注意喚起をして頂きたい。

**事例4:** 紳士靴の甲革が突然破損した<sup>14,15)</sup>  
(写真4)

**申出:** 出勤時に靴を着用してすぐに玄関先でつまずいて転倒した。頭は打たな

かったが、突然の出来事に驚いた。紳士靴をよく見ると、甲革の縫い目に沿って破損していた。玄関を出るときには破損などしていなかったが、履いた感じは昨日と比べなぜか窮屈な感じがあった。少し変だなとは思ったが、気のせいと思いそのまま出かけた。しかし、なぜこのように革が突然破損したのか原因を知りたい。

**外観観察：**紳士靴はアニリン仕上げ牛革を用いたスリッポン型の靴である。破損は縫い目に沿って生じていた。靴全体を触ってみると、特に、甲革が少し硬くなって縮んでいるように感じられた。

**原因：**破損部と比較的正常と思われる部位として踵部から革を採取して、先の事例3と同様にして熱分析を行った。その結果、正常部の熱収縮温度は108.2℃であったが、事例3と同様にして破損部の革からは吸熱ピークは確認できなかった。このことから、この靴は湿潤状態において何らかの熱による作用を受けていたことが示唆された。そこで、申出者に事故の前日の行動を確認したところ、帰りにわか雨に遭ってずぶ濡れになって大変困った。また、その靴は大変履きやすく気に入っているため、翌日もその靴を履いて出かけたかった。そこで、濡れた靴を乾いたタオルで十分に水分を拭きとった後、ドライヤーを使って急いで乾かしたということであった。

革の主成分はコラーゲンというタンパク質でできており、特に、湿潤したときの高い熱には非常に弱いという性質がある<sup>11,12,13)</sup>。湿熱によって革は熱変性し、その結果、収縮硬化してしまう。化学的にはコラーゲンが熱によって分解されてゼラチン化してしまったのである。例えば、料理でしゃぶしゃぶをした時、牛肉や豚肉は加熱に伴って収縮硬化していく

ことから明らかである。ずぶ濡れになつた靴の革表面の水分は拭き取ってなくなっても、革は厚みがあり、革の中に一旦浸入した水分を短時間で容易に除去することは不可能である。

したがって、この事故原因は以下のとおりと考えられた。すなわち、一旦十分に水分を含んだ靴（甲革）を急いで高熱で乾かしている間に、革の中では上述したように革タンパク質が熱変性（ゼラチン化）して脆弱化すると同時に、収縮硬化してしまった。革の中で起こっている現象であるだけに表面上は全く分からない。このため、靴は完全に乾ききったものと思つて、翌朝、着用して踏み出した途端に、強力な負荷が靴の革にかかった。この時、靴の構造上切り取り線のようにになっている縫い目という強度の一番弱いと思われる部分から破損が生じたものと考えられた。

### 3. まとめ

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した。

その中でも、前回は化学薬品が原因と思われる事例について紹介した。今回も引き続き化学薬品の硫酸に触れたことが原因で生じた事件事例とゴルフ手袋の革が溶けてなくなった事件事例、熱など他の原因による事例に分けて紹介した。いずれも革や製品自体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から生じた事故である。これらの再発を防ぐには、消費者サイドにはもちろんのこと、ものづくりをする人達や販売に携わる人達に適切な情報提供の必要性が急務であることがわかる。次回も引き続き、革の熱による事件事例を紹介して、革の熱に対する特性について詳しく取り上げる予定である。



参考文献

- 1) かわとはきものNo.200(2022)：東京都立皮革技術センター台東支所編
- 2) 皮革ハンドブック, 305~307(2005)：日本皮革技術協会編
- 3) 実験化学講座No.14, 丸善(株), 178-179(1958)：日本化学会編
- 4) 増訂化学実験事典、(株)講談社 山本大二郎 253-255(1973)
- 5) 化学便覧応用化学編 I プロセス編, 丸善(株), 149-157(1988), 日本化学会編
- 6) 皮革ハンドブック, 307~309(2005)：日本皮革技術協会編
- 7) 熱分析, (株)講談社, 神戸博太郎, 9-16, 72-87(1975)
- 8) 高橋幸資：天然高分子の熱分析, 皮革化学, 36(2), 69-80(1990)
- 9) 皮革ハンドブック, 301~303(2005)：日本皮革技術協会編
- 10) JIS K6557-7 (2016) 革試験方法—物理試験 第7部 液中熱収縮温度の測定
- 11) 久保知義、安積敬嗣, 皮革の熱変性に関する研究(第1報) コラーゲンの熱分析について, 日本農芸化学会誌, 39(12), 495-500(1965)
- 12) 久保知義、宝山大喜, 皮革の熱変性に関する研究(第2報) 未鞣製皮の比較的高温熱処理の影響, 日本畜産学会報, 37(11), 436-441(1966)
- 13) 久保知義、中川成男、宝山大喜, 皮革の熱変性に関する研究(第4報) 植物タンニン鞣製革の比較的高温熱処理の影響, 日本畜産学会報, 42(7), 326-334(1971)
- 14) 皮革工業No.11, 日本皮革技術協会, (社)日本タンナーズ協会編, 10, 12(2000)
- 15) 新版皮革科学, 264(1992)：日本皮革技術協会編



写真 1-1



写真 1-2

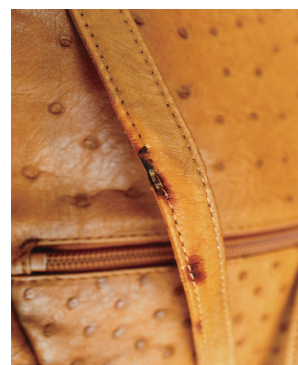


写真 1-3



写真 2-1



写真 2-2



写真 2-3



写真 3-1

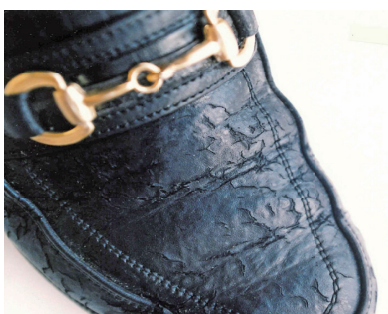


写真 3-2



写真 3-3



写真 4

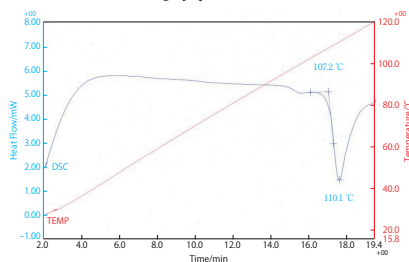


図 1. 正常部の革の熱分析による吸熱曲線 (事例 3)

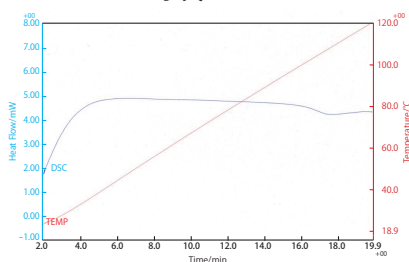


図 2. 破損部の革の熱分析による吸熱曲線 (事例 3)