
『クレーム事例から学ぶ革の特性14』

収縮・硬化・変色（4）

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収縮、硬化や劣化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⁾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

今回は熱などが原因による事例を中心に紹介した。今回は、製品加工中の材料の変更や使用中の劣化などが原因による事例を紹介する。

2.1. 革製品の苦情事例

(1) 革製品の収縮・硬化に関わる苦情事例

事例1：和装草履の底革が収縮・硬化した
申出：和装小物を製造販売しているA社に草履底用の革をA社指定の型に打ち抜いた状態で長年納入してきた。この革はクロム鞣し成牛塗装仕上げ革（以下底革）である（写真1-1）。先方より、この底革の品質が非常に悪くなったので、今後の取引を控えさせてほしいという申し出が突然あった。A社は、わが社にとって製品の大半を納入している最大の取引先であり、突然の取引停止という通告に愕然となった。どんな不具合があったのか全く知らされていないので、理由がよくわ

からない。このままだと納得できないので、今回の不具合の原因を調べるために、どんなことが起こったのか詳しく状況を説明してほしいとお願いした。

それによると、A社の製造現場でのことで、先日、草履本体に底革を接着剤で貼り付けて乾かしておく、翌日には底革がぎゅっと縮んで硬く変形してしまった、ということであった。これまでは、このようなことは一度もなかったが、ある日を境にしてこのように収縮を生じるようになった。売り物にならない製品が山積みとなってしまった。また、銀付き革を用いた本革底仕様の高級品であり、売るものがなくなって困っている。これまで納品してもらっていた底革と革が変わったのではないか。何の断りもなく、勝手に革を変えるような所とは信頼できないので今後取引したくない。さらには、今回生じた不良品の分を弁償してほしい、と要求された。ご指摘どおりに、わが社に責任があることなら弁償するのが当然のことではあるが、わが社が納入した革に原因があるのかどうかははっきりしないままでは弁償には応じられない。正常品と当該品の底革は、同一のタンナーから仕入れたもので、同じロットのものを注文数に応じて、その都度型抜きをして納品したものであった。このため、同じ革を使ってこのような収縮とい

う変形が突然起こることは考えられないし、どうしても信じられないので、納得がいかない。

外観観察：依頼者から底革の正常品（従前品）と今回クレームとなった商品（以下当該品）とが持ち込まれ、外観を観察したところ、当該品の底革はいずれも淡い青色で塗装仕上げされていた（写真1-1）。申し出のとおり当該品の底革は正常品と比べると明らかに収縮・硬化していた。

原因：和装草履の底革についてどのようなつくりになっているか典型的な和装草履の写真（写真1-2、1-3）に示したので参考にしてほしい。まず、正常品と当該品について依頼者が主張するような同一タンナーの同等の革であるかどうかを確認するために、以下のような試験・分析を行った。すなわち、走査型電子顕微鏡（SEM）による革の断面組織構造の確認。さらには、クロム鞣し革であるということから、革中のクロム含有量の測定、革の耐熱性（液中熱収縮温度：Ts）の測定、革中の脂肪分や革のpHの測定をJIS K6550に従って行った。同時に、革表面に施された塗膜の性状についてもFT-IR（フーリエ変換赤外分光光度計²⁾）を用いて分析を行った。なお、当該品については、収縮・硬化している個所を避け、正常部から試料を採取した。

その結果、正常品と当該品の革のSEM観察結果と参考資料として用意した皮の断面模式図である図1³⁾、代表的な成牛革の断面SEM写真1-4と比較したところ、正常品と当該品の革両者ともに牛革特有の断面繊維構造を示していた。また、表1に示すように、クロム含有量の測定、革の耐熱性（液中熱収縮温度）の測定、革中の脂肪分、pHの測定

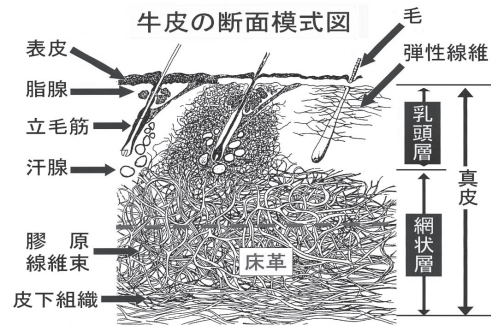


図1. 牛皮の断面繊維構造³⁾

結果からも正常品と当該品ともにほぼ同等の性状であることがわかった。さらに、FT-IRによる表面分析結果からは、正常品と当該品ともにアクリル樹脂を主成分とした全く同一の塗膜であることが確認できた。

以上より、この両者は同じ処方で鞣され、加脂工程や仕上げ工程ともに同一の工程を経てできた革であることが認められた。

表1. 草履底革の正常品と当該品の化学分析結果

試料名	Ts(℃) *1	クロム含有量 (%)	脂肪分 (%)	pH
正常品の革	102.4	3.7	7.5	4.18
当該品の革	101.9	3.6	7.7	4.21

*1：Ts：液中熱収縮温度（℃）

この結果から、同じつくりの革で正常品と当該品が存在することが明らかとなったので、今回の事故は、革そのものが原因で生じた事故ではなく、その他に何か原因があることが推察された。例えば、梱包、輸送、保管、加工段階等で生じた可能性が考えられた。提供された正常品と当該品を観察すると、それぞれの革には接着剤が塗布されていた。そこで、付着していた接着剤をそれぞれ採取して、FT-IRによる分析を行った。その

結果、正常品と当該品に使われていた接着剤の組成が明らかに異なるということがわかった。最近のFT-IRの解析データには含有成分の特定にとどまらず、そのデータから市場にある代表的な製品も検索してヒットしてくれる優れたものである。そこで得られた情報を基に当該品に使用された接着剤と成分が同等の製品Bを入手し、正常な底革に塗布する再現テストを試みた。その結果、当該品と同様に収縮し硬化する現象を再現することができた。

以上の結果をまとめて、依頼者に詳細に説明した。それを受けて依頼者が取引先A社にこの結果を報告したところ、数日たってから、A社から依頼者宛に回答があった。それによると、現場に行って作業場にある接着剤を確認したところ、指摘のあった成分を含む接着剤Bを見つけた。これは、A社での仕様では使用しないものであったので、なぜ、ここに接着剤Bがあるのかと職人に尋ねたところ、仕様書にあるとおりの接着剤Cがなくなった。週末でもあり、急ぎの仕事でもあったので、個人的に持っていた接着剤Bを代用して作業を完了した。

後日談であるが、A社の代表から、依頼者には大変ご迷惑をおかけしたと丁寧なお詫びがあった。同時に、A社の従業員には仕様書とおりのものづくりを徹底するようにと厳重に注意したという。

今回の原因究明がなかったら、今後も同じような過ちを繰り返していた可能性があり、そのようなことを繰り返しているのはA社自身信用を無くしてしまうところであったと感謝された。最後に、依頼者はA社から、誠意をもってこのように原因究明に至ることができる会社であったことが改めて高く評価され、引き続き

これまでどおりの取引を懇願された。

この事例が解決に至ることができたのは、依頼者が自社の商品の不具合が見つければ、徹底的に調査して原因究明し、その結果から今後の仕事に生かそうと努力したからであり、自社の仕事にプライドと自信をもって取り組んできたからである。また、A社の協力があって作業場から接着剤Bが見つかったこと、A社の職人が正直に話してくれたこと、そしてそのことを包み隠さずに依頼者に報告してくれたことにより問題解決（原因究明）を確かなものにする事ができたのだと思う。

余談ではあるが、この和装草履の底革には、銀付き成牛革と牛床革、合成皮革などが用いられている。牛革や床革は厚さが2.5mm以上のものが求められていて、現在の原皮事情からは、このような比較的厚い原皮の入手は非常に困難な状況にある。そのような中で、たゆまぬ努力をして底革の革を提供しているタンナーや依頼者のような卸問屋があることを忘れないでいただきたい。

(2) 革製品の劣化と誤った使用方法に関わる苦情事例

事例2：ペンチサック（工具収納ケース）の破損（写真2-1-1～写真2-1-3）⁴⁾

申出：電力関係会社の社員が電柱に登り作業中に地上に落下し重傷を負った。確認すると、安全ベルトのフックを正規の箇所に取り付けず、牛革製のペンチサックに引っかけて固定していた。自重がかかったとたんにペンチサックの革が破断したために事故につながった。

ところで、この製品は本当に牛革製なのか？だとすると、革が非常に弱いのではないか？

外観観察：当該品であるペンチサックは、革のようなものを3枚貼り合せたものであった。表面には厚い塗膜が確認できた。破損部分は他の部分に比べて酷使されたせいか厚さは薄く痩せた感じで段ボールの紙が破損したように見えた。

原因：原因を究明するに当たり、同等新品（写真2-2-1）の提供を受けて下記に示すとおり5種類の試験や分析を行った。

1. 走査型電子顕微鏡（SEM）による素材の鑑定：

同等新品から3層に重ね合わせたそれぞれの層を取り出し、SEMによる素材の鑑定を行ったところ、3層ともに牛床革が使用され床革同士が接着されていた。最表面と裏面側、コバ面には顔料を含む塗装仕上げがなされていた。3層の牛床革の厚さは、次のとおりであった。最上層：1.25mm、中間層：1.43mm、最下層：1.60mm。当該品についてもSEMにより観察したところ、同等新品と同様に牛床革の使用と3層構造が確認できた。

2. 液中熱収縮温度（Ts）の測定：

当該品から2か所と同等新品から2か所の計4か所についてDSC（示差走査熱量計）により熱分析を行った^{5,6)}。すなわち、（1）当該品の破損部（中間層）の牛床革、（2）当該品の比較的劣化の進んでいないと思われる部

位、いわゆる原形を留めている剣先部の牛床革、（3）同等新品の最上層の牛床革、（4）同等新品の中間層の牛床革の4か所である。それぞれの革片を適量採取し、蒸留水で24時間十分に濡らした後、熱分析を行った。その結果、表2に示すとおりであった。（2）と（3）の値は95℃前後で、ほぼ同等であった。それに対して、（1）は65.3℃、（4）80.1℃と（2）と（3）に比べて非常に低い値が得られた。特に、（1）は65℃程度しかなく、これは生皮の耐熱性に匹敵する値であった⁷⁾。

3. 革の耐水性および吸水性：

同等新品の革について、最表面の数か所において蒸留水を2 μl 滴下し、その吸水状況を観察した。その結果、革に傷のある個所、および縫い目では吸水は著しく速く、それ以外の箇所では吸水せずに自然蒸発した。この結果から、製品加工後に生じる革表面の塗膜の性状によって水の浸入の程度の差が認められた。すなわち、使用中に生じる屈曲や摩耗・摩擦などにより塗膜の割れの著しい個所や破損部は、水の侵入しやすい傾向があることがわかった。このことから、使用されている牛床革は表面塗膜が一旦何かで傷つくと非常に吸水しやすくなる素材であることがわかる。

4. 革のpH測定：

同等新品の牛床革について、最表面層と（中間層+最下層）の革を事例1と同様にしてpH測定を行った。その結果は、表2に示すとおりであった。一方、当該品の革は試料量が少ないため、上記のような測定はできなかった。このため、以下のとおり、万能pH試験紙を用いた測定を行った。す

表2. 当該品と同等新品に使われた牛床革の熱収縮温度とpH測定結果

試料名	液中熱収縮温度(℃)	pH測定
(1) 当該品の破損部	65.3	4～5
(2) 当該品の剣先部	94.9	4～5
(3) 同等新品の最上層	95.3	3.88
(4) 同等新品の中間層	80.1	3.64

なわち、当該品の革表面や剥離した内側の革について、複数個所にわたって万能pH試験紙と蒸留水を用いてpH測定を行った結果、いずれの箇所もpHは4～5程度を示していた。これは、同等新品よりも少し高めの値を示しているが、革のpH値の一般的な範疇に入るものと思われた。

5. 同等新品の物理強度試験：

革の引張強さ試験（JIS K6550）、革の引裂強さ試験（JIS K6550）に従って行った。ただし、当該品については、依頼者から非破壊を原則としてほしいとの要請があり試験はできなかった。同等新品の物理強度試験結果については、表3に示すとおりであった。なお、くつ用革の基準値（JIS K6551）を参考として考察した。その結果、引張強さについては、（1）では靴の基準の約2倍、（2）が同等、（3）が127%の強度があることがわかる。一方、引裂強さについては、（1）ではJIS規格と同等、（2）が約2倍の強度、（3）が112%に相当する強度があることがわかる。

以上より、同等新品の物理強度試験結果によると、いずれの項目も『くつ用革（JIS規格）』の基準値に同等か、もしくはそれ以上の強度があることがわかる。しかしながら、この基準値はあくまでも靴用革の規格であり、これは人間一人の体重をかけて

引張ったり引裂いてもそれに耐えるほどの強度は要求していない。また、床革も人間一人の体重を支えるほどの強度はないことは確かである。新品時の物理強度がこの程度であることから、長年使用してきて当然経時劣化を伴っていると思われる当該品の強度に至っては、この値以下であることが推察できる。

以上の1～5の試験結果から考察すると、熱分析からは、液中熱収縮温度が95.9℃から65.3℃に低下していることが明らかとなった。この破損部の革は鞣しの破壊を引き起こす脱クロムが生じていて革の劣化が促進されて生皮程度まで劣化して破損に至ったものと考えられた⁷⁾。

耐水性試験により、使用牛革は吸水性に富んでいることが確認できた。鞣しの破壊について原因の特定はできないが、使用条件から考えると、長年にわたる風雨、汗の蓄積、光、湿潤と乾燥の繰り返し、熱などが単一もしくは複合して繰り返されることで脱クロム現象を起こし、そのために革は生皮に戻って、結局のところ場合によっては腐敗に至るという一連のメカニズムが考えられた^{8,9,10)}。

当該品現物による引張試験や引裂き試験ができないので定かなことは述べられないが、当該品を観察した結果、先にも述べたように、おそらく革の破損部を中心に日常の業務中に風雨や汗などで濡れ、これの乾燥を繰り返すと同時に、また、直射日光に

表3. 同等新品の各層に使われた牛床革の物理試験結果

試料名	引張強さ (MPa)	引裂強さ (N/mm)
(1) 3層重ね一体物	24 { 2.4kgf/mm ² }	31 { 3.1kgf/mm }
(2) 最上層	12 { 1.2kgf/mm ² }	61 { 6.2kgf/mm }
(3) 中央層と最上層	15 { 1.6kgf/mm ² }	33 { 3.4kgf/mm }
<参考> JIS K6551 くつ用革 (男子用)	11.77 { 1.2kgf/mm ² } 以上	29.42 { 3.0kgf/mm } 以上

* 製品の構造上(1) = (2) + (3)という関係である

連日曝される、夏場の日光などによる高熱など革にとって過酷な条件を何年も経た結果、革の劣化が著しく進行したものと思われた。おそらく、この当該品は事故発生時に、革としての性能（強度、耐熱性、鞣し度）をどの程度維持していたか疑わしい。いずれにせよ、安全ベルトのフックを革ベルトの所定の位置に取り付けずに、牛床革製ベンチサックに引っ掛けて固定していたこと自体が問題であったと思われる。

衣料、手袋、靴など身につけるもの、家具などのように手に触れる革は、身体から発生する汗によって劣化することが知られている。汗には、0.3~0.5%の塩化ナトリウム、0.1~0.2%の尿素、微量の無機塩、有機酸、脂肪酸、およびタンパク質などが含まれており、これらの成分が革の性質を劣化させる原因となる¹¹⁾。従って、肌に直接触れるような革製品の革には耐汗性が当然要求されるが、JIS規格では、染色堅ろう度についてのみ、汗に対する試験法（JIS K6560 汗に対する染色堅ろう度試験）を規定しているに過ぎない。

汗や光、熱による革の劣化事例については種々報告があるので、その一例を紹介しておく。

靴裏用の豚革、馬革を人工汗液（グリシン：0.1%、塩化ナトリウム：0.5%、リン酸水素2カリウム：0.2%、尿素：0.5%、炭酸アンモニウム：0.6%、乳酸アンモニウム：2.4%、pH8.0）に「浸漬-乾燥」を2回から16回繰り返したときの革の性状変化を調べた報告がある。

その結果、浸漬回数に伴い鞣し剤のクロムが著しく溶脱し、鞣しの指標である液中熱収縮温度は生皮に近い温度まで低下した。面積は収縮し、引裂き強さも低下傾向があり、引張り切断時の伸びも著しく減少した。また、アルカリ性汗液によりクロム

鞣し（クロム錯塩の架橋結合）が徐々に破壊され、なめし効果が減少し、物性値が低下したものと考えられた¹²⁾。

3. まとめ

前回に引き続き革製品が収縮、硬化した事例、革製品を使用中に破損した事例を紹介した。ものづくりにおいて使用する他資材の選択に関する品質管理の問題（or製品加工中の事故）や使用者サイドでの取り扱い上の問題があった。

これらの事故の再発を防ぐには、消費者サイドに正確な情報提供が必要であることと、ものづくりにおいては使用素材の選択と品質管理が重要であることがあげられる。

4. 参考文献

- 1) かわとはきものNo.189(2019)-No.202(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.197,24(2021)：東京都立皮革技術センター台東支所編
- 3) 新版皮革科学, 4(1992)：日本皮革技術協会編
- 4) 皮革ハンドブック, 360-364(2005)：日本皮革技術協会編
- 5) 高橋幸資：天然高分子の熱分析, 皮革化学, 36(2),69~80(1990)
- 6) かわとはきものNo.201, 23-26 (2022)：東京都立皮革技術センター台東支所編
- 7) かわとはきものNo.202, 22-25 (2022)：東京都立皮革技術センター台東支所編
- 8) 白井邦郎, 諸橋悠紀治, 岡村浩：着用済みのボーリングシューズ甲革の分析と人工汗液による耐汗性試験, 皮革化学, 16(1),44~52(1970)
- 9) 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(4),195~198(1966)
- 10) Teresa Bosch, Albert M.Manich,Collagen thermal transition in chrome leather thermogravimetry and differential scanning calorimetry, J.A.L.C.A.,97(11),441-450(2002)
- 11) 皮革ハンドブック, 57-58(2005)：日本皮革技術協会編
- 12) 角田由美子, 岡村浩, 11,19-30(1999)：昭和女子大学, 大学院研究紀要(生活機構研究科)



写真 1-1 草履底革
(左が銀面側、右が肉面側)



写真 1-2



写真 1-3

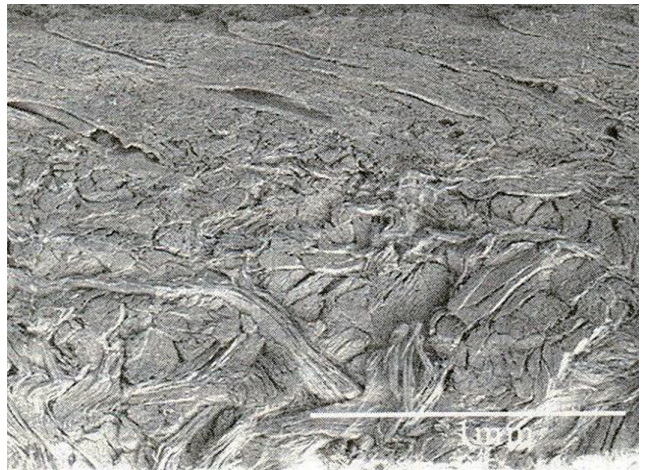


写真 1-4 成牛革の断面繊維構造
(上側が銀面、下側が肉面)



写真 2-1-1



写真 2-1-2



写真 2-1-3



写真 2-2-1



写真 2-2-2



写真 2-2-3