

# 靴用裏革の仕上げが熱・水分移動特性に及ぼす影響

角田 由美子

Effect of Finishing on Heat and Moisture Transfer Properties of Lining Leather for Shoes

Yumiko TSUNODA

Leather lining for shoes was made from unfinished and pigment-finished glutaraldehyde-tanned leather and chrome-tanned leather prepared from pig skin. The effect of the different treatments on the heat and moisture transfer properties of the lining leather was investigated at 20°C and 65% RH using an apparatus that simulates the microclimate of the shoes. The apparatus was developed by modeling the conditions expected during actual shoe wearing.

1. The water absorption, water vapour permeability, water vapour discharge, and thermal conductivity of the unfinished leather tended to be higher than those of the pigment finished leather.
2. Under simulated perspiration, the heat flow for the unfinished leather was higher than that for the pigment finished leather. Thus, the temperature and humidity in the apparatus were lower because of faster heat release. In addition, measured thermograms showed that the unfinished leather dried faster than the finished leather due to a rapid increase in the sample surface temperature and due to the heat of adsorption.
3. The water absorption, water vapour permeability, thermal conductivity, and heat flow of the unfinished glutaraldehyde-tanned leathers tended to be slightly higher than those of the chrome-tanned leather.

Based on the above results, shoes made using unfinished leather linings are expected to be more comfortable because the heat and moisture transfer properties of unfinished leather are better than those of pigment-finished leather.

*Key words:* *lining leather for shoes* (靴用裏革), *finishing* (仕上げ), *heat and moisture transfer properties* (熱・水分移動特性)

## 1. はじめに

靴用裏革は、靴甲部の内側に接着またはミシン掛けをして甲革を裏張り補強する材料である。裏革は靴下などを介して足に接触するため、その性状は靴の履き心地と歩行中の足の健康に関係が深い<sup>1)</sup>といわれている。

革の仕上げは、部位差や傷などを均一化させる審美的価値を高める目的と、傷がつきにくく、変色せずにいつまでもきれいな状態で使えるために行なう物理的要因から様々な仕上げが施されている<sup>2)</sup>。

今井ら<sup>3)</sup>は市販されている各種靴用裏革を収集し、その性状を調査した結果、吸水度、透湿度から裏革に汗を吸収させやすくするには、仕上げの塗膜をできるだけ薄くする

必要性を明らかにした。さらに仕上げによる靴着用時の快適性を明らかにするには、可及的に仕上げのみが異なる裏革を調製し、熱・水分移動特性の検討が必要と考える。

これまで靴用素材の機能性や靴着用時の快適性については、様々な研究が行なわれている<sup>4)~17)</sup>が、靴用裏革の仕上げについて熱・水分移動特性から検討したものは見当たらない。

本報では、仕上げの異なる靴用裏革を調製し、一般的な性状分析や水分特性に加え、靴着用時の状態をモデル化して開発した靴内気候シミュレーション装置により、温度・湿度や熱流量の測定など、靴用裏革の熱・水分移動特性の測定を行ない、仕上げによる影響を検討した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料革

試料革は、国産塩蔵豚皮を使用して、脱毛、ペーチングまでを同一工程で行なった後、鞣し剤の異なる2種類の革を調製した。グルタルアルデヒド鞣し革(GA)は、グルタルアルデヒドで鞣した後、合成タンニンを用いて再鞣したクロム鞣剤を使用しない革である。一方、クロム鞣し革(CR)は常法によるフルクロム鞣しを行なった。これらの鞣製後に染色と加脂を行なった。

仕上げは、ネット張り乾燥後、アイロン掛けのみを行なった素上げと、顔料の塗装により塗膜を形成させた顔料仕上げの2種類とした。これらの試料革の厚さは約0.7mmに揃えた。

さらに靴用裏材として用いられているポリウレタン系の合成皮革を参考試料として試験に供した。

### 2.2 測定方法

試料革の性状分析として化学分析、機械的性質、物理的性質および染色摩擦堅ろう度の測定を行なった。水分特性としては吸湿度、放湿度、吸水度、透湿度を測定した。さらに熱伝導率の測定と靴内気候シミュレーション温度・湿度および熱流量を測定した。

これらの測定は4回行ない、平均値を求めた。吸水度、透湿度、熱伝導率の結果は、仕上げと革の種類を要因として二元配置による分散分析を行なった。

#### 2.2.1 試料革の性状分析

試料革の性状分析は、グルタルアルデヒド鞣し革、クロム鞣し革ともに顔料仕上げについて行なった。

- 1) 化学分析は、水分、全灰分、クロム含有量、脂肪分、皮質分、pH、液中熱収縮温度をJIS K 6550に準じて測定した。アルミニウム含有量は湿式酸化分解しICP装置で測定した。分析値は水分14%換算で示した。
- 2) 機械的性質は厚さ、引張強さ、引裂強さ、伸びをJIS K 6550の方法に準じて測定した。なお、銀面割れはJIS K 6548で測定した。
- 3) 物理的性質として、はっ水度はJIS L 1092、動的耐水度はIUP/10(ペネトロメーター試験)により測定した。静的耐水度はJIS K 6550の方法に準じて測定した。染色摩擦堅ろう度はJIS K 6547(汚染)に基づき測定した。

#### 2.2.2 水分特性

靴用裏革の水分特性として以下の項目を測定した。

- 1) 吸湿度は、JIS K 6544により測定した。すなわち20°C、

52%RHから、20°C、79%RHの環境に移動させた時の水分量である。放湿度は20°C、79%RHから、20°C、52%RHに移動させた時の水分量を測定した。

- 2) 吸水度は、JIS K 6550により測定した。

- 3) 透湿度は、JIS K 6549により測定した。

#### 2.2.3 熱伝導率

熱伝導率は京都電子工業(株)製の迅速熱伝導率計QTM-D3を用い、薄膜測定用ソフトを用いて測定した。

#### 2.2.4 靴内気候シミュレーション

靴用裏革の機能性を評価するために、靴着用時の状態をモデル化した装置<sup>7)</sup>を開発して、靴内気候シミュレーション温度、湿度および熱流量の測定を行なった。

試料は裏材のため試験機の熱板に銀面を下にして、下記の通り測定した。

標準状態(20分間)→送風(試料上部から風速1mm/sec送風:10分間)→標準状態(10分間)→模擬発汗(ろ紙に水4gを含ませ試料と熱板の間に挟む:30分間)

これらの熱・水分移動の試料表面の温度を赤外線サーモグラフィ(日本アビオニクス(株)サーモトレーサTH7102MV/WV)を用いて、サーモグラム(熱画像)の撮影を行なった。撮影は、標準状態:直後、20分後、送風:1分後、10分後、標準状態:1分後、10分後、模擬発汗:直後、1分後、2分後、3分後、5分後、10分後、20分後、30分後に行なった。画像の温度スケールは、25°Cから33°Cまでを1°C刻みで設定した。

これらの実験は、20°C、65%RHの環境下において測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 試料革の性状分析

試料革の化学分析の結果を表1に、機械的性質を表2に、物理的性質および染色摩擦堅ろう度の結果を表3に示した。

化学分析の結果、グルタルアルデヒド鞣し革は粗タンニンが21.4%と高かった。これは再鞣剤に合成タンニンを用いたためである。なお鞣し度は40.6であった。クロム鞣し革のTsは108.0°Cと高かったが、グルタルアルデヒド鞣し革は87.8°Cと低かった。この結果は、クロム鞣し革は耐熱性が高いという鞣し剤の特性を表している。

機械的性質の引裂強さは、グルタルアルデヒド鞣し革よりもクロム鞣し革の方が大きかった。また、伸びはグルタルアルデヒド鞣し革の方が大きく、柔軟な革であることを示している。

表1 試料革の化学分析値

革の種類	水分 (%)	全灰分 (%)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	脂肪分 (%)	皮質分 (%)	粗タンニン (%)	pH	T <sub>s</sub> (°C)
グルタルアルデヒド鞣し革 (GA)	12.3	0.9	<0.01	0.02	6.8	56.9	21.4	3.98	87.8
クロム鞣し革 (CR)	14.7	4.3	3.10	0.02	8.2	69.7	3.7	4.66	108.0

表2 試料革の機械的性質

革の種類	厚さ (mm)	引張強さ (Mpa)	引裂強さ (N/mm)	伸び		銀面割れ		
				68.7N 荷重時 (%)	切断時 (%)	6 mm 高さ (N)	高さ (mm)	荷重 (N)
グルタルアルデヒド鞣し革 (GA)	0.70	12.1	20.0	29	33	24.5	12.1	375
クロム鞣し革 (CR)	0.75	12.1	27.0	21	32	45.4	12.0	320

表3 試料革の物理的性質および染色摩擦堅ろう度

革の種類	はっ水度 (級)	動的耐水度 (分)	静的耐水度 (分)	染色摩擦堅ろう度 (級)		
				乾燥	湿潤	アルカリ性汗
グルタルアルデヒド鞣し革 (GA)	3	0	0	4-5	4-5	4
クロム鞣し革 (CR)	4	6	1	4-5	4-5	4

物理的性質および染色摩擦堅ろう度では、クロム鞣し革の耐水度はグルタルアルデヒド革よりも良好であった。染色摩擦堅ろう度はすべての試料革で4級以上を示し良好であった。これは試料革が塗膜のある顔料仕上げのためである。いずれの結果もJIS K 6551のくつ用革の品質規格を満たしていた。

### 3.2 水分特性

#### 1) 吸湿度、放湿度

靴用裏革の仕上げによる吸湿度、放湿度の変化を図1, 2に示した。

皮革の吸湿度は、前報<sup>3)</sup>と同様に合成皮革に比べて著しく高いことが明らかである。革の種類にかかわらず、吸湿度は素上げよりも顔料仕上げの方が高かった。そしてクロム鞣し革はグルタルアルデヒド鞣し革に比べて、吸湿度が高い傾向が認められた。

岡村ら<sup>18)</sup>は、植物タンニンの鞣し度が高いほど、またクロム吸着量が多いほど、吸湿度および吸水度は減少することを明らかにしている。吸湿度は、主にコラーゲン繊維中の水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの親水性基が水分子を引き付けることにより高くなるため、革表面の仕上げの影響よりも鞣しの影響を受けていると考えられる。一方、素上げは顔料仕上げよりも速やかに放湿した。顔料仕上げは塗膜があるため、革表面からの放湿に時間がかかるものと考えられる。

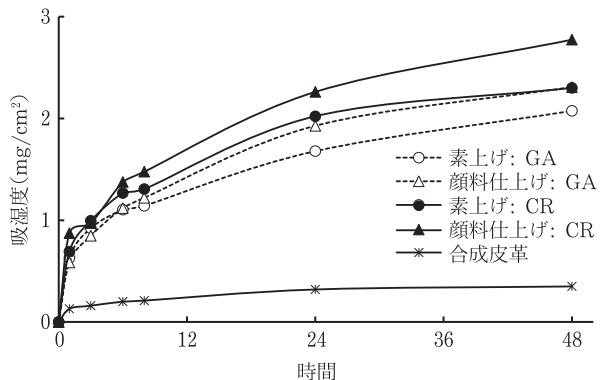


図1 靴用裏革の仕上げによる吸湿度の変化

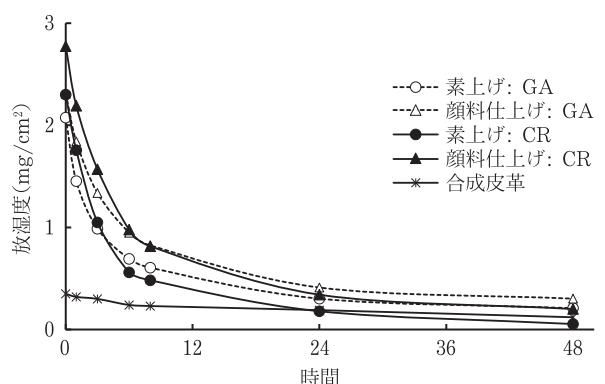


図2 靴用裏革の仕上げによる放湿度の変化

## 2) 吸水度

靴用裏革の仕上げによる吸水度の変化を図3に示した。測定値は容量法の値を示した。革の種類と仕上げを要因として二元配置の分散分析の結果、仕上げの違いに1%の危険率で有意であった。すなわち吸水度は、仕上げによる影響が認められ、素上げは顔料仕上げよりも吸水度が高くなることが明らかである。この結果は、グルタルアルデヒド鞣し革、クロム鞣し革ともにほぼ同様な結果であった。素上げのグルタルアルデヒド鞣し革の吸水度は、クロム鞣し革よりもやや高い傾向が認められた。グルタルアルデヒドは、革繊維をほぐす作用が他の鞣し剤よりも優れている<sup>19)</sup>ため、吸水しやすいものと考えられる。

合成皮革の吸水度は、前報<sup>3)</sup>と同様に皮革に比べて著しく低かった。

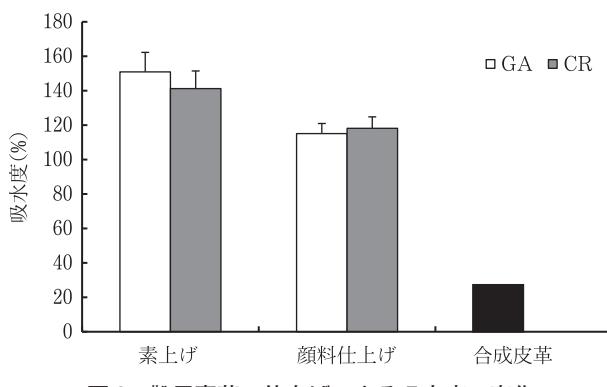


図3 靴用裏革の仕上げによる吸水度の変化

## 3) 透湿度

靴用裏革の仕上げによる透湿度の変化を図4に示した。分散分析の結果、仕上げの違いに1%の危険率で有意であった。素上げの透湿度は、グルタルアルデヒド鞣し革、クロム鞣し革ともに約20 mg/cm<sup>2</sup>/h前後であり、顔料仕上げの約7 mg/cm<sup>2</sup>/hに比べて著しく高いことが明らかである。豚革の毛穴は、銀面側から肉面側に貫通しているため、素上げは毛穴からの透湿が考えられる。一方、塗膜の厚い顔料仕上げの透湿度は、素上げの1/3程度と著しく低かった。これは顔料の塗装により、毛穴が覆われ透湿度を低下させているためと考えられる。

素上げのグルタルアルデヒド鞣し革の透湿度は、クロム鞣し革よりもやや高い傾向が認められた。前述のようにグルタルアルデヒド鞣し革は、繊維がほぐれることにより透湿しやすくなっていると考えられる。

合成皮革の透湿度は著しく低く、顔料仕上げの1/10以下であった。

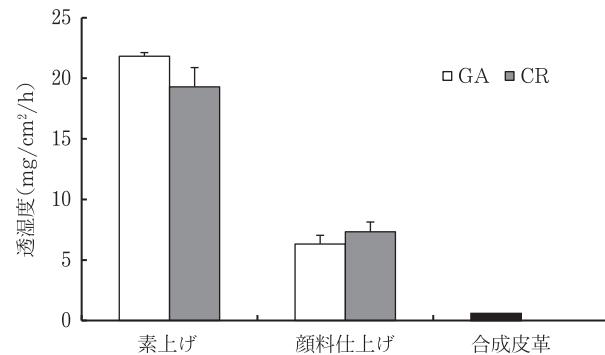


図4 靴用裏革の仕上げによる透湿度の変化

## 3.3 热伝導率

靴用裏革の仕上げによる熱伝導率の変化を図5に示した。分散分析の結果、有意差は認められなかったが、素上げの熱伝導率は、顔料仕上げよりもやや高く、熱を伝えやすい傾向が認められた。この結果は、グルタルアルデヒド鞣し革、クロム鞣し革ともにほぼ同様な値を示したが、素上げではグルタルアルデヒド鞣し革がクロム鞣し革よりもやや高い傾向が認められた。

豚裏革の厚みは約0.7 mmと薄いために熱伝導率は、厚みのある皮革よりも高いものと考えられる。さらに素上げは毛穴が顔料で覆われていないため、顔料仕上げよりも熱伝導率が高い要因の一つと考えられる。

合成皮革の熱伝導率は皮革よりも低く、熱を伝えにくいことが明らかである。

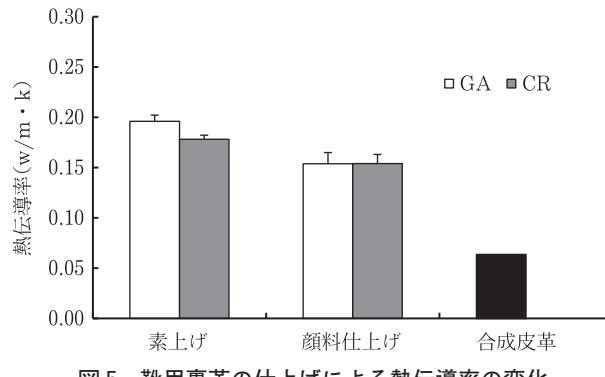


図5 靴用裏革の仕上げによる熱伝導率の変化

## 3.4 靴内気候シミュレーション

### 1) 靴内気候シミュレーション温度・湿度

靴用裏革の仕上げによる靴内気候シミュレーション温度の変化を図6に、湿度の変化を図7に示した。

靴内気候シミュレーション温度は、模擬発汗により仕上げによる影響がはっきり認められ、素上げは顔料仕上げより靴内温度を低く保つことが明らかである。この傾向はグルタルアルデヒド鞣し革、クロム鞣し革ともにほぼ同じ値

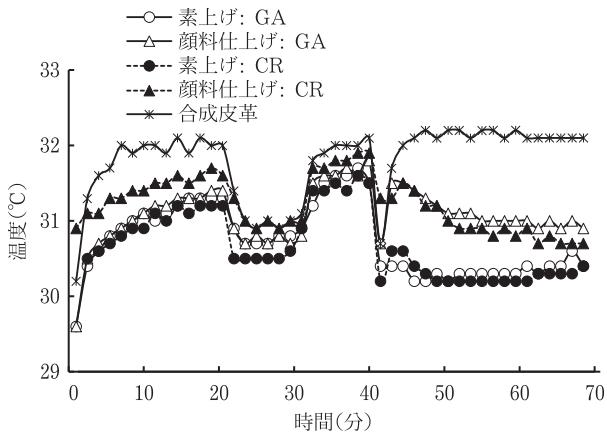


図6 靴用裏革の仕上げによる靴内気候シミュレーション温度の変化

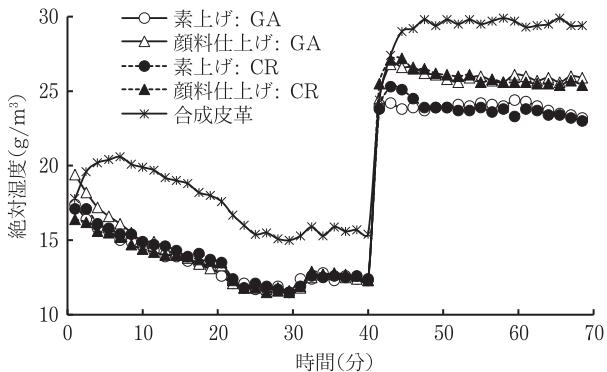


図7 靴用裏革の仕上げによる靴内気候シミュレーション湿度の変化

を示していた。

靴内気候シミュレーション湿度は、温度と同様に模擬発汗による仕上げの影響が明らかである。すなわち素上げは顔料仕上げよりも靴内気候シミュレーション湿度は低かった。この結果はグルタルアルデヒド鞣し革、クロム鞣し革とともにほぼ同じ値を示していた。

合成皮革は標準状態、送風、模擬発汗の全ての測定状態において、靴内気候シミュレーション温度および湿度は、皮革に比べて著しく高かった。

## 2) 热流量

靴用裏革の仕上げによる熱流量の変化を図8に、熱流量測定時の温度変化を図9に示した。

模擬発汗により素上げのグルタルアルデヒド鞣し革およびクロム鞣し革は、顔料仕上げよりも熱流量が高くなることが明らかである。特に素上げのグルタルアルデヒド鞣し革は、クロム鞣し革よりも熱流量が高かった。これはグルタルアルデヒド鞣し革の吸水度が、クロム鞣し革よりもやや高いため、水分が浸透し速やかに吸着熱<sup>20)</sup>が発生しているものと考えられる。

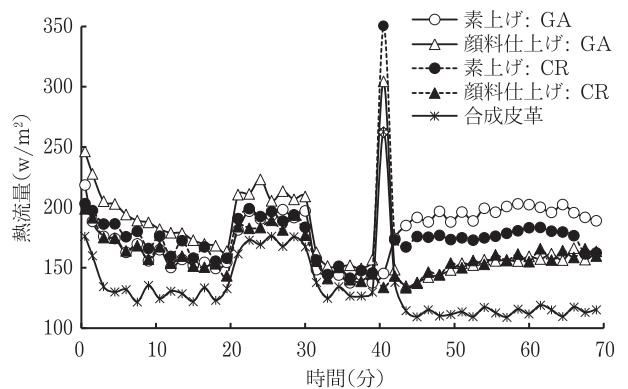


図8 靴用裏革の仕上げによる熱流量の変化

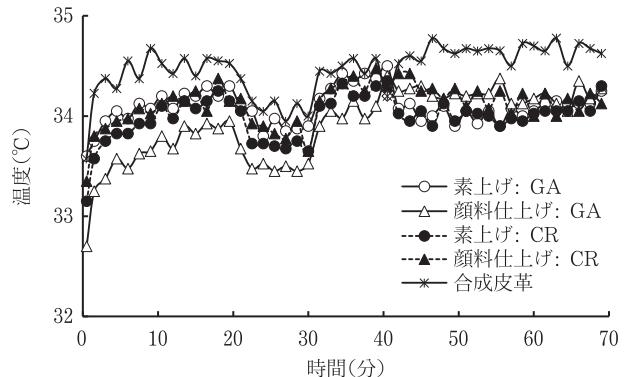


図9 靴用裏革の仕上げによる熱流量測定時の温度変化

熱流量測定時の温度は、模擬発汗により顔料仕上げの温度は高く、素上げは低い傾向が認められた。これは素上げが吸水しやすいため吸着熱が発生し放熱により温度が低くなると考えられる。

合成皮革は、送風により熱流量はやや上昇したが、模擬発汗による上昇は全く認められず、皮革に比べて熱流量は著しく低かった。これは吸水性が低いため吸着熱が発生しにくいことを示しており、熱流量測定時の温度は高い値を示した。

## 3) サーモグラム

靴用裏革の仕上げによる模擬発汗による試料表面のサーモグラムの一例を図10に示した。

素上げは、顔料仕上げに比べて模擬発汗直後から著しく表面温度が上昇し、2分後には乾燥が観察され、5分後には試料革中央部が乾燥する様子が認められた。これは乾燥した革が水蒸気を吸着すると発熱する吸着熱であると考えられる。一方、顔料仕上げは、模擬発汗直後に革の表面から速やかに水分を吸収できないため表面温度は低かった。しかし、時間の経過とともに徐々に水分を吸収し、2分後

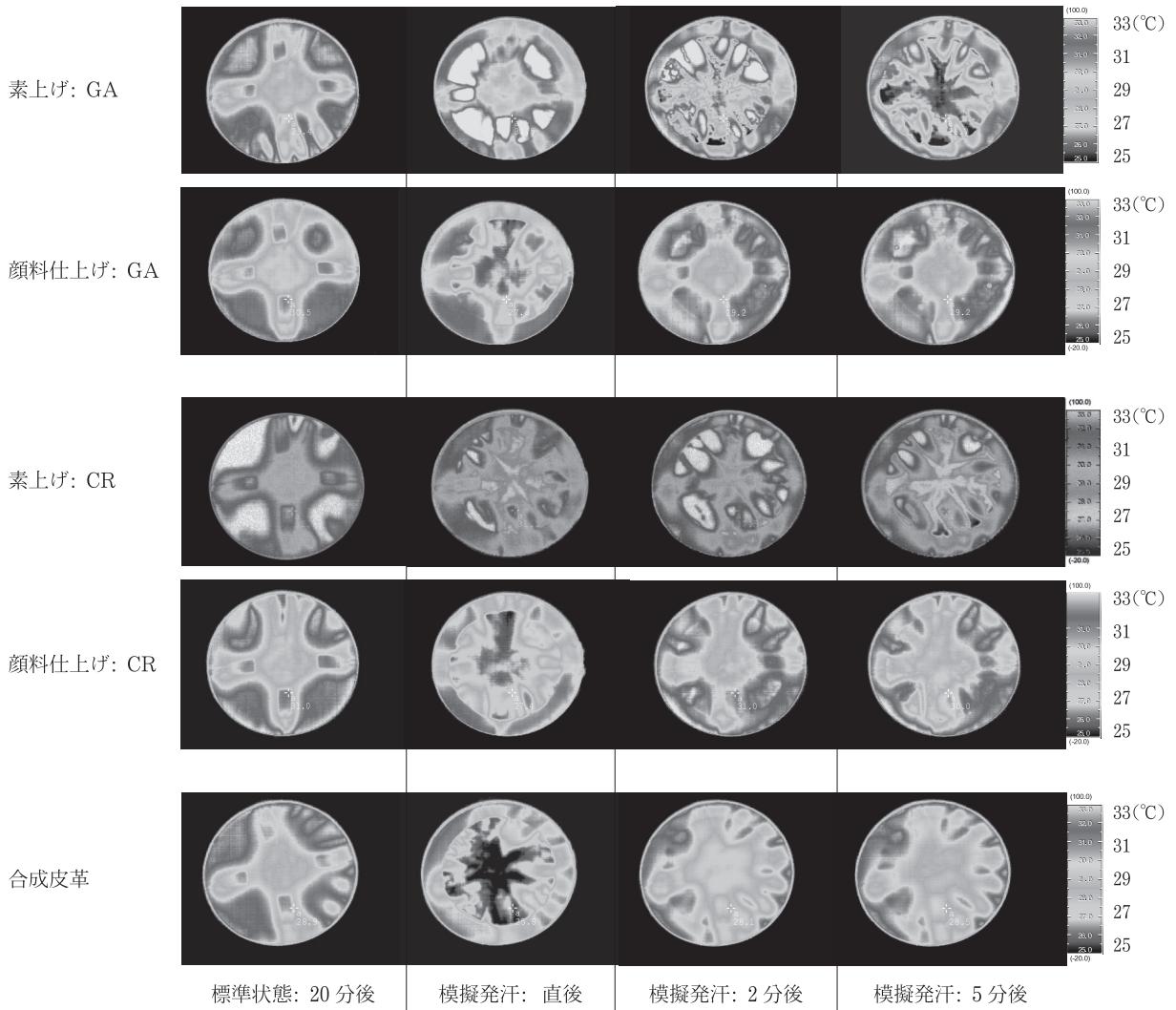


図 10 靴用裏革の仕上げによるサーモグラムの一例

には吸着熱が観察された。

グルタルアルデヒド鞣し革、クロム鞣し革とともに仕上げによる影響は同様な傾向であった。しかし、素上げのグルタルアルデヒド鞣し革は、クロム鞣し革よりもやや吸水度が高いため、速やかに吸着熱が発生し短時間で革表面が乾燥した。

合成皮革は模擬発汗しても吸水度が低いため、革の表面温度は低かった。模擬発汗 2 分後には、表面温度はやや上昇するが吸着熱は観察されなかった。その後 20 分経過しても表面温度に変化は認められなかった。

#### 4.まとめ

国産塩蔵豚皮を用いてグルタルアルデヒド鞣し革とクロム鞣し革から、素上げと顔料仕上げの靴用裏革を調製した。これらの仕上げによる熱・水分移動特性への影響を検討した結果、次のことが明らかとなった。

- 1) 吸水度、透湿度、放湿度、熱伝導率は、素上げが顔料仕上げよりも高くなる傾向が認められた。
- 2) 模擬発汗後の靴内気候シミュレーションでは、素上げが顔料仕上げよりも熱流量が高いため、放熱により靴内気候シミュレーション温度・湿度は低かった。サーモグラムからも素上げの速やかな試料表面温度の上昇と、吸着熱により短時間で乾燥する様子が観察された。
- 3) 素上げのグルタルアルデヒド鞣し革は、吸水度、透湿度、熱伝導率、熱流量が、クロム鞣し革に比べてやや高い傾向が認められた。
- 4) 皮革は仕上げ、鞣しの状態にかかわらず合成皮革に比べ、熱・水分移動特性に優れていた。

以上の結果から靴用裏革の仕上げでは素上げが、顔料仕上げに比べて熱・水分移動特性に優れているため、靴内の環境を快適に保つものと考える。

終わりに、本研究を行なうにあたりご教示いただきました東京都立皮革技術センター台東支所 中島健氏ならびに実験にご協力いただきました方々に感謝いたします。

## 文献

- 1) 日本皮革技術協会編: 皮革ハンドブック, 樹芸書房, p. 55 (2005)
- 2) 鍛治雅信: 仕上げ, 皮革科学, **60**, 20-25 (2014)
- 3) 今井哲夫, 角田由美子, 岡村浩: 最近の市場における靴用裏革の性状, 日本家政学会誌, **41**, 1237-1244 (1990)
- 4) Seligsberger, L.: Water vapor permeability of leather and leatherlike sheet materials: a new approach, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **70**, 98-113 (1975)
- 5) 金綱久明, 仙田尚美: 衣料用豚革および人工皮革の透湿性および通気性, 東京家政大学研究紀要 2. 自然科学, **36**, 137-144 (1996)
- 6) 角田由美子, 今井哲夫, 張文熊, 岡村浩: ヨーロッパで製造された靴用甲革の性状 (2), 学苑 (昭和女子大学) 744号, 121-133 (2002)
- 7) 角田由美子, 中島健, 石井均, 吉村圭司, 審山大喜, 岡村浩: 非クロム革の靴用甲素材としての特性, 皮革科学, **48**, 155-163 (2002)
- 8) Diebschlag, W., Muller-Limmroth, W., Mauderer, V.: The influence of several socks and linings on the microclimate in shoes with upper material of leather or synthetic, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **71**, 293-306 (1976)
- 9) Sara, A., Langmaier, F.: A non-stationary, non-isothermal model of the microclimate inside the shoe: comparison of leather and synthetics, *J. Soc. Leather Tech. Chem.*, **72**, 7-18 (1988)
- 10) Marcinkowska, E., Zuk, W.: "Hy-tester"-an instrument for testing comfort properties of leather and leatherlike materials, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **95**, 341-347 (2000)
- 11) 内山生, 土田和義, 原田隆司: 衣服材料の水分と熱の移動特性 (第2報) ソックスの着用感と衣服内気候シミュレーション装置による解析, 繊維機械学会誌, **35**, 210-218 (1982)
- 12) 成瀬正春, 内田有紀: 靴内気候と足部の快適性, 繊維製品消費科学, **41**, 261-267 (2000)
- 13) 大塚斌, 近藤麻理, 柿山哲治, 高橋周一, 軍司敏博: 着靴歩行時の靴内湿度とベンチレーション効果に関する研究, 繊維製品消費科学, **36**, 334-340 (1995)
- 14) 三ツ井紀子, 吉田和江, 石井泰博, 白井邦郎, 長南康正, 岡村浩: 靴の衛生学的検討 (第1報) 靴素材による靴内気候と着用感, 繊維製品消費科学, **40**, 333-341 (1999)
- 15) 吉村圭司, 角田由美子, 中島健: 非クロム甲革を用いた紳士靴の快適性, 皮革科学, **54**, 40-47 (2008)
- 16) Ishikawa, A., Tsunoda, Y., Terashima, M., Yoshimura, K., Nakajima, T.: Effect of Inner footwear materials on comfort in summer, *HIKAKU KAGAKU*, **57**, 43-50 (2011)
- 17) Marriott, A. G., Sykes, R. L.: Influence of shoe linings on foot comfort, *J. Soc. Leather Tech. Chem.*, **65**, 11-16 (1981)
- 18) 岡村浩, 角田由美子: コラーゲン繊維の吸湿性および吸水性におよぼす鞣し剤の影響, 日本家政学会誌, **40**, 1017-1023 (1989)
- 19) 今井哲夫: ノンクロムなめしの現状, かわとはきもの, No. 152, 8-12 (2010)
- 20) 日本皮革技術協会編: 皮革ハンドブック, 樹芸書房, pp. 106-107 (2005)

(つのだ ゆみこ 環境デザイン学科)