



靴用甲材料としてのクロム鞣革に関する研究 (5) : クロム甲革の伸長性に及ぼす鞣製条件と成形性に及 ぼす鞣製及びヒートセット条件の影響(畜産学)

坪倉, 浩一
伊藤, 和彦
久保, 善信
久保, 知義

(Citation)

神戸大学農学部研究報告, 12(2):309-315

(Issue Date)

1977

(Resource Type)

departmental bulletin paper

(Version)

Version of Record

(JaLCD01)

<https://doi.org/10.24546/00228546>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/00228546>



靴用甲材料としてのクロム鞣革に関する研究 (5)

クロム甲革の伸長性に及ぼす鞣製条件と成形性に
及ぼす鞣製及びヒートセット条件の影響

坪倉 浩一*・伊藤 和彦**・久保 善信*・久保 知義***

(昭和51年8月10日受理)

STUDIES ON CHROME TANNED LEATHER FOR SHOE UPPER MATERIALS (5)

Influences of Tanning Conditions on the Properties of Tensility and
those of Tanning and Heat Setting Conditions on the Shape Retention

Hirokazu TSUBOKURA*, Kazuhiko ITOH**, Yoshinobu KUBO* and Tomoyoshi KUBO***

Abstract

The experiment was carried out on the properties of tensility of chrome upper leathers tanned in different conditions and also on the two main factors which exerted influence on the shape retention of chrome upper leathers. One factor was tanning conditions, i.e. the amount of added chrome tanning agent, vegetable-retanning agent and fatliquoring agent, and the other was heat setting conditions, i.e. mulling, temperature and period of setting.

The properties of tensility of the samples were measured by the load at 15% tension and the elongation at 7kg. load by means of the tensile tester, and also by the load at 4.8mm. height and the load and the height at grain crack by means of ball burst tester both in a normal condition and after mulling.

The shape retention of the samples was measured by means of the dome plasticity apparatus. The influence on the shape retention of each factor was found by using the orthogonal array (L 32 type).

The results obtained were as follows.

1. The properties of tensility of samples were influenced by the amounts of added chrome tanning agent, vegetable-retanning agent and fatliquoring agent. The increase of Cr_2O_3 contents decreased the load of extension and showed a tendency to increase the softness of samples. The increase of the contents of combined tannin increased the load of extension and decreased the elongation of samples but the increase of the contents of free fat decreased the load of extension and increased the elongation of samples.
2. The mulling treatment showed a tendency to increase the elongation of samples.
3. The shape retention of the samples didn't receive any influence from the tanning conditions but it received an influence from the heat setting conditions. The shape retention was raised with lengthened period of setting, increased moisture absorption by mulling treatment and increased temperature of setting.

靴製造において、甲材料は縫製作業や釣込作業などで種々な伸張応力を受けながら、靴型にはめて成形加工される。この場合、伸張による損傷がないこと、また、伸張応力を緩和する性質にとみ成形性の大きいことが甲材

料に要求される。

クロム甲革の物理的性質に大きく影響を及ぼすものはクロム鞣製^{2,9,15)}、再鞣製^{7,10)}及び加脂^{8,11,12,14,15)}によると報告されており、また、近年、短時間で良好な成形性を得るためのヒートセット³⁾が一般化しており、鞣製条件と製靴工程との関係は重要と考えられるが、これに関する研究はほとんど発表されていない。

* 月星化成株式会社

** 畜産製造学研究室

*** 東京農工大学硬蛋白質利用研究施設

従って、本報告は、クロム皮革の伸張性に及ぼすクロム鞣剤、植物タンニン再鞣剤及び加脂剤のそれぞれの添加量の効果、並びにその成形性に及ぼすこれらの添加量とヒートセット条件の影響について検討した。

実験方法

1. 試料の調製：北米産塩蔵ステアハイド (72 lbs) を既報¹⁶⁾の調製方法に従って、左右の半裁が2種類の異なったクロム含有量をもつようにクロム鞣製処理を行なった。ついで、それぞれのベンド部よりFig. 1に示すごとく、16枚の革片 (17cm×20cm：短軸を背線に平行にとった) に切りとり、各番号ごとに4枚を1組とし Table 1

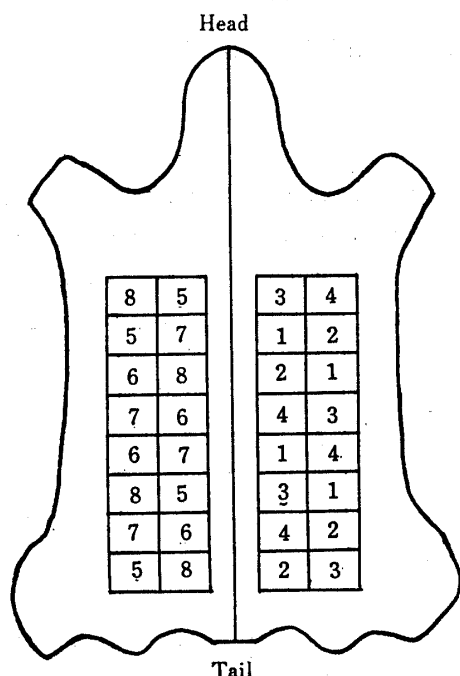


Fig. 1. Sampling location.

The figures show sample No. of following tables.

Table 1. Tanning condition of samples

Sample No.	Amount of chrome tanning agent	Amount of vegetable retanning agent	Amount of fatliquor
1	12%	0	0
2	12%	0	6%
3	12%	10%	0
4	12%	10%	6%
5	28%	0	0
6	28%	0	6%
7	28%	10%	0
8	28%	10%	6%

に示すごとく、それぞれの処理量を2水準として、既報¹⁶⁾と同様に再鞣製処理及び加脂処理を行なった。

以上のようにして得られたそれぞれの試料について、JIS K-6550 (革試験方法) により主な組成を分析した。その結果は Table 2 のごとくである。

2. 伸張性の試験方法：伸張性の試験は次の通り行なった。

a) 15%伸びの荷重及び7 kg荷重下の伸びは、それぞれFig. 2に示したbの試験片を用い、JIS K-6550に定める引張試験機により引張曲線をグラフに描き、15%伸びの荷重(kg)及び7 kg荷重下の伸び(%)を室温状態 (18 ± 2°C, 60 ± 5% R.H.で試験片は Table 2に示す水分をもつ) 及び吸湿処理した状態で測定し、それぞれ8個の測定値について平均値とその標準誤差を算出した。

b) ポールパースト4.8mm高さの荷重及び銀面われは、それぞれFig. 2に示したcの試験片を用い、JIS K-6548 (革の銀面われ試験方法) により、室温状態及び吸湿処理した状態で測定し、それぞれ8個の測定値について平

Table 2. Analytical data of chrome upper leathers prepared in different conditions

Sample No.	Moisture %	Total ash* %	Cr ₂ O ₃ * %	Fat* %	Hide substance* %	Combined tannin* %
1	17.9	6.6	5.8	0.5	90.6	—
2	16.3	6.4	5.6	6.2	86.2	—
3	17.0	6.3	5.1	0.5	78.3	14.4
4	16.4	6.2	5.0	3.7	76.2	13.9
5	17.6	9.7	7.9	0.6	83.1	—
6	16.9	9.6	7.9	5.3	81.6	—
7	15.8	9.5	7.3	0.6	71.3	18.0
8	16.7	9.6	7.0	3.5	68.8	17.0

* On the basis of dry weight.

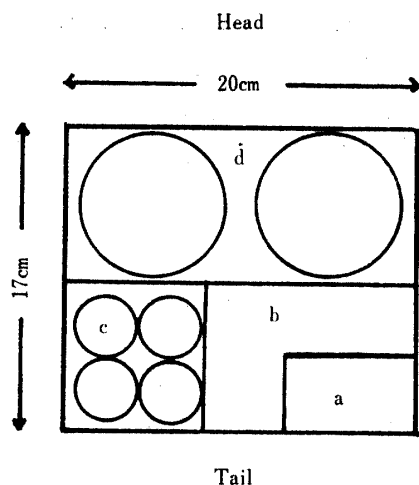


Fig. 2. Position of test-pieces.

- a ; Test-Piece for chemical analysis
 b ; Test-Piece for tension
 c ; Test-Piece for ball-burst
 d ; Test-Piece for set

均値とその標準誤差を算出した。

なお、ボールバースト 4.8 mm 高さの荷重とは、革の表面積を 15% 伸張するための荷重 (kg) であり、この高さ (mm) は次式より算出した。

$$s (\%) = (h/a)^2 \times 100$$

s : 面積増加率

a : 押し上げ前の半径

h : 押し上げ高さ

3. 吸湿処理の方法：吸湿処理は、試験片を温度 38°C、湿度 100 % に調整した恒温恒湿器中に 30 分間保持して行なった。

この吸湿処理による試験片の吸水増加率の平均値とその標準誤差の値は $7.0 \pm 0.20\%$ であった。

4. 成形性の試験方法：成形性は、それぞれ Fig. 2 に示した d の試験片を用い、JIS K-6546 (革の半球状可塑性試験方法) により測定した。

なお、成形温度は 80°C 及び 140°C、成形時間は 5 分間及び 15 分間とし、室温状態でさらに 15 分間成形して、その直後の回復、24 時間回復後及び 72 時間回復後の半球状可塑性 (%) を測定した。

5. 成形性に及ぼす鞣製条件並びにヒートセット条件の要因の設定と実験割付け：成形性に及ぼす鞣製条件の要因は、クロム鞣剤、植物タンニン再鞣剤及び加脂剤のそれぞれの添加量とし、成形性に及ぼすヒートセット条件の要因は吸湿処理時間、成形温度及び成形時間とした。これらの 6 要因について、それぞれを高低の 2 水準にわけ、直交配列 2・32 型に割付け、72 時間回復後の半球状可塑性の測定値より、それぞれの要因の効果を検討した。

実験結果及び考察

1. クロム皮革の伸張性に及ぼす鞣製条件の影響：クロム皮革の伸張性に及ぼすクロム鞣剤、植物タンニン再鞣剤及び加脂剤のそれぞれの添加量の影響を検討するために、引張試験機による 15% 伸びの荷重及び 7 kg 荷重下の伸びの測定結果は Table 3 に示し、また、ボールバーストによる 4.8 mm 高さの荷重並びに銀面われ高さ及びその荷重の測定結果は Table 4 に示す。

a) クロム鞣剤添加量の影響：クロム鞣剤添加量が伸張性に及ぼす影響を検討するために、Table 3 及び Table 4 に示すそれぞれの測定値とクロム鞣剤添加量との間における有意差を F 検定により検定した。その結果、クロム鞣剤添加量 12% と 28% の間で、ボールバースト 4.8 mm 高さの荷重は危険率 5 % で有意となり、クロム鞣剤添加量を増加すると荷重は減少し、革の柔軟性を増す傾向が

Table 3. Properties on the tension of chrome upper leathers prepared in different conditions

Sample No.	Control		After mulling	
	Load at 15% tension kg	Elongation at 7kg load %	Load at 15% tension kg	Elongation at 7kg load %
1	5.0±0.66	27±2.4	3.8±0.35	28±2.3
2	2.1±0.39	39±1.7	1.5±0.29	40±2.1
3	5.5±0.80	22±2.0	5.0±0.68	23±2.2
4	3.5±0.98	31±2.8	3.4±0.25	33±2.5
5	2.9±0.39	28±1.7	2.7±0.33	29±1.7
6	2.1±0.52	32±2.7	1.4±0.34	33±3.0
7	4.1±0.52	26±3.0	3.9±0.42	27±0.7
8	3.4±0.32	28±1.0	2.4±0.18	29±1.4

Table 4. Properties on the ball-burst of chrome upper leathers prepared in different conditions

Sample No.	Control			After mulling		
	Load at 4.8mm height kg	Height at grain crack mm	Load at grain crack kg	Load at 4.8mm height kg	Height at grain crack mm	Load at grain crack kg
1	10±0.6	7.8±0.27	28±1.4	7±0.6	8.5±0.26	30±2.1
2	5±0.6	9.6±0.31	39±3.7	4±0.8	10.1±0.31	42±3.5
3	9±0.6	6.7±0.36	19±1.9	7±0.6	7.4±0.59	20±2.7
4	7±0.9	7.9±0.46	29±3.7	6±0.9	8.3±0.33	27±1.3
5	5±0.4	8.4±0.22	29±3.3	4±0.6	8.9±0.27	31±4.0
6	5±0.6	8.7±0.33	36±5.7	4±0.4	9.6±0.46	43±6.0
7	8±0.6	6.4±0.34	16±1.6	7±0.4	6.8±0.12	17±1.3
8	7±0.6	7.4±0.28	19±2.2	6±1.0	7.9±0.21	22±2.4

認められる。

b) 植物タンニン再鞣剤添加量の影響；植物タンニン再鞣剤添加量が伸張性に及ぼす影響を検討するために、Table 3 及び Table 4 に示すそれぞれの測定値と植物タンニン再鞣剤添加量との間における有意差をF検定により検定した。その結果、植物タンニン再鞣剤添加量0と10%の間で、7 kg荷重下の伸び及び銀面われ高さは危険率1%で、15%伸びの荷重及びボールバースト4.8 mm高さの荷重は危険率5%で、それぞれ有意となり、クロム革を植物タンニンで再鞣処理すると伸びを低下させ、モジュラス(一定の伸びに要する力)を増加させて、銀面のわれやすい堅い革をつくることが明らかに認められる。従って、クロム革の植物タンニン再鞣処理は、製靴時の加工性を低下させるため、植物タンニン再鞣剤添加量を少なくする必要が認められる。

c) 加脂剤添加量の影響；加脂剤添加量が伸張性に及ぼす影響を検討するために、Table 3 及び Table 4 に示すそれぞれの測定値と加脂剤添加量との間における有意差をF検定により検定した。その結果、加脂剤添加量0と6%の間で、15%伸びの荷重、7 kg荷重下の伸び、ボールバースト4.8 mm高さの荷重及び銀面われ高さは危険率1%でそれぞれ有意となり、加脂剤添加量を増加させると伸びは増加し、モジュラスは低下して、銀面のわれにくい柔らかい革をつくることが明らかに認められる。従って、加脂処理は、クロム革の製靴時の加工性を向上し、更に、植物タンニン再鞣処理により加工性がいくぶん低下することを防ぐのに役だつと考えられる。

2. クロム革の伸張性に及ぼす吸湿処理の影響；クロム革の伸張性に及ぼす吸湿処理の影響を検討するために、引張試験機による15%伸びの荷重及び7 kg荷重下の伸びを吸湿処理した状態で測定した結果は Table 3 に示

し、また、ボールバーストによる4.8 mm高さの荷重並びに銀面われ高さ及びその荷重を吸湿処理した状態で測定した結果は Table 4 に示す。

吸湿処理を行なうことで、15%伸びの荷重及びボールバースト4.8 mm高さの荷重はいずれも低下する傾向が認められる。すなわち、吸湿処理によりモジュラスは低下し、伸びが増加する傾向が認められる。

3. クロム革の成形性(半球状可塑性)に及ぼす鞣製条件とヒートセット条件の影響；クロム革の成形性に及ぼすクロム鞣剤、植物タンニン再鞣剤及び加脂剤のそれぞれの添加量の影響並びに吸湿処理時間、成形温度及び成形時間のそれぞれの影響を検討するために、半球状可塑性を測定した結果は、それぞれの要因の水準別割付けに従って Table 5 に示す。

クロム革の半球状可塑性は、回復時間の経過に伴って種々な度合で低下し、回復直後の半球状可塑性の高いものが、必ずしも成形性に優れているとは認められない。そのために、要因分析を Table 5 に示す72時間回復後の半球状可塑性について行なった。

クロム革の72時間回復後の半球状可塑性に及ぼす主効果としての要因は、吸湿処理時間、成形温度及び成形時間の主効果が危険率1%で、それぞれ有意であり、半球状可塑性に及ぼす吸湿処理時間の影響はFig. 3に、成形温度の影響はFig. 4に、成形時間の影響はFig. 5に示す通りである。しかし、鞣製条件の要因について有意性は認められない。クロム革の72時間回復後の半球状可塑性に及ぼす交互作用としての要因は、吸湿処理時間と成形温度との交互作用が危険率5%で有意である。

これらの結果より、吸湿処理を行なって革中の水分を増加させると成形性は明らかに向上することが認められる。このことは、BUTLIN¹⁾ が応力を加える前に水分を

Table 5. Percentage set of chrome upper leathers tanned and heat-setted in different conditions with the dome plasticity apparatus

No.	Level of factor						Percentage set (%)		
	A	B	C	D	E	F	Directly after recovery	After 24 hrs, recovery	After 72 hrs, recovery
1	1	1	1	1	1	1	45	34	32
2	1	1	1	1	2	2	85	71	56
3	1	1	1	2	1	2	82	63	60
4	1	1	1	2	2	1	82	70	62
5	1	1	2	1	1	2	87	53	50
6	1	1	2	1	2	1	82	48	35
7	1	1	2	2	1	1	68	48	45
8	1	1	2	2	2	2	84	79	74
9	1	2	1	1	1	2	84	54	53
10	1	2	1	1	2	1	65	46	33
11	1	2	1	2	1	1	76	54	51
12	1	2	1	2	2	2	92	91	86
13	1	2	2	1	1	1	52	41	41
14	1	2	2	1	2	2	93	77	62
15	1	2	2	2	1	2	84	65	59
16	1	2	2	2	2	1	79	62	54
17	2	1	1	1	1	2	85	57	51
18	2	1	1	1	2	1	72	53	45
19	2	1	1	2	1	1	63	41	40
20	2	1	1	2	2	2	93	92	86
21	2	1	2	1	1	1	46	30	26
22	2	1	2	1	2	2	85	69	59
23	2	1	2	2	1	2	87	76	73
24	2	1	2	2	2	1	90	75	68
25	2	2	1	1	1	1	69	44	44
26	2	2	1	1	2	2	82	75	59
27	2	2	1	2	1	2	79	67	62
28	2	2	1	2	2	1	76	65	58
29	2	2	2	1	1	2	76	51	46
30	2	2	2	1	2	1	89	63	52
31	2	2	2	2	1	1	85	61	56
32	2	2	2	2	2	2	95	90	85

A; Amount of chrome tanning agent

1 : 12%

2 : 28%

B; Amount of vegetable-retanning agent

1 : 0

2 : 10%

C; Amount of fatliquor

1 : 0

2 : 6 %

D; Period of mulling

1 : 0

2 : 30 mins.

E; Temperature of heat setting

1 : 80°C

2 : 140°C

F; Period of heat setting

1 : 5 mins.

2 : 15 mins.

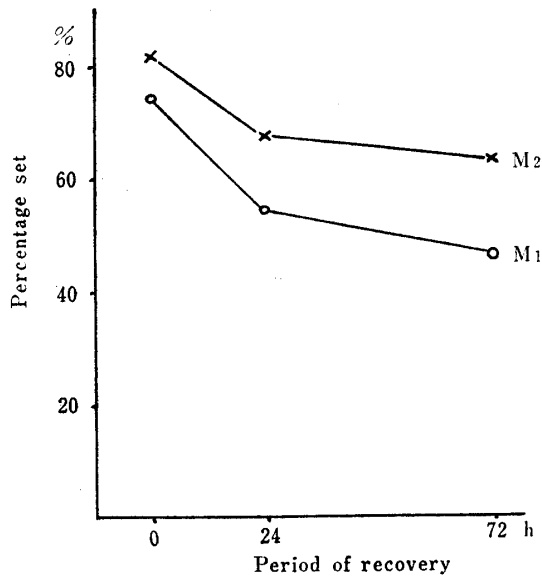


Fig. 3. Influence of mulling on percentage set with the dome plasticity apparatus.
Period of mulling, M_1 ; 0
 M_2 ; 30mins

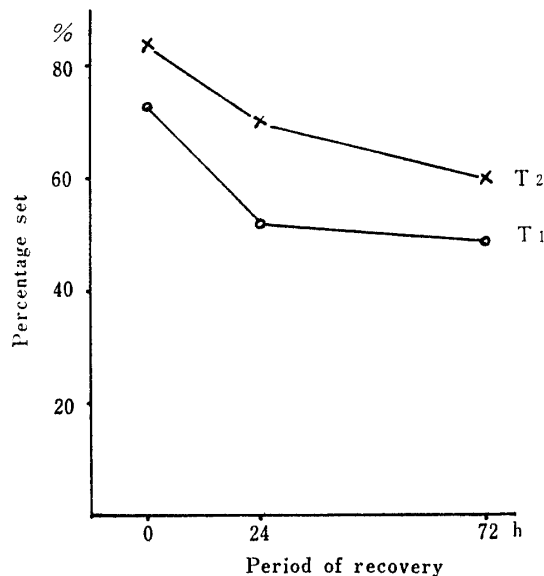


Fig. 4. Influence of temperature of heat setting on percentage set with the dome plasticity apparatus.
Temperature of heat setting, T_1 ; 80°C
 T_2 ; 140°C

与えらるると革の成形性は向上すると述べていること、また INGALL⁶⁾ がヒートセットにおいて乾熱式より湿熱式が有効であると述べていることと一致し、HOLE⁴⁾ が革靴の型状保持性は、甲革の水分が多いほど良好であると述べていることとも一致する。すなわち、革線維は水により膨潤して弾性を減少し塑性変形しやすくなるとともに皮革の熱伝導率の研究¹³⁾において、高水分革は低水分革

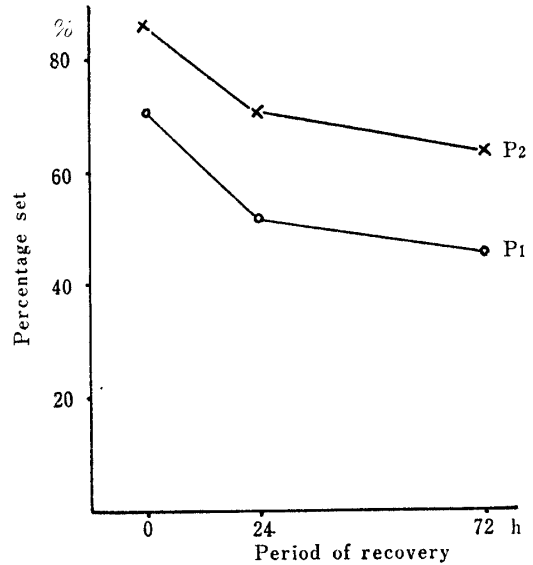


Fig. 5. Influence of period of heat setting on percentage set with the dome plasticity apparatus.
Period of heat setting, P_1 ; 5mins
 P_2 ; 15mins

より高い熱伝導率を示すことより、革中の水分の増加は熱エネルギーの伝導を増し、革の降伏点が低下して成形性を向上させるものと考えられる。

更に、クロム甲革のヒートセットにおいて、成形温度が高いほど、また成形時間が長いほど成形性は明らかに向上することが認められる。これらのことは、HOLE³⁾ がヒートセットの温度が高いほど成形性は向上するが、時間の影響は比較的少ないと述べていることと相違しているが、HOLMES⁵⁾ らはヒートセットにおいて温度と時間とも重要であると述べていることと本実験結果は一致する。

また、既報¹⁶⁾でクロム甲革の成形性はクロム含有量が影響することを報告したが、ヒートセットによりクロム甲革を成形する場合、ヒートセット条件の影響が著しく大きく、本実験範囲においては鞣製条件の影響はほとんど認められない。

要 約

鞣製工程におけるクロム鞣剤、植物タンニン再鞣剤及び加脂剤のそれぞれの添加量の相違が、靴用甲材料としてのクロム革の伸張性に及ぼす効果、並びにクロム甲革の成形性に及ぼすこれらの鞣製条件とヒートセット条件との影響を直交配列2・32型で、要因分析を行ない考察した。

1. クロム甲革の伸張性は、クロム鞣剤、植物タンニン

再鞣剤及び加脂剤のそれぞれの添加量の影響を受けることが明らかに認められた。革中のクロム含有量の増加は革の柔軟性を増加し、クロム革を再鞣処理することによってモジュラスは増加し、伸びは低下したが、しかし、加脂処理することによってモジュラスは低下し、伸びは増加した。

2. クロム革を吸湿処理することによって、その伸びは増加する傾向が認められた。

3. クロム革の成形性に及ぼすクロム鞣剤、植物タンニン再鞣剤及び加脂剤のそれぞれの添加量の影響はまったく認められなかったが、吸湿処理により、また成形温度とその時間が高水準の場合に高い成形性を示すことが明らかに認められた。すなわちクロム革の成形性に及ぼす有意な要因順序は成形時間、吸湿処理、成形温度、吸湿処理と成形温度との交互作用であった。従って、型状保持性のよい靴を製造するためには、甲材料としてのクロム革の鞣製条件よりも製靴工程におけるヒートセット条件がより重要であると考えられる。

引用文献

- 1) BUTLIN, J.G. : *J. Soc. Leather Trades' Chemists*, **47**, 3-38, 1963.
- 2) HERFELD, H. and F. STATHER : *Ges. Abhandl. Deut. Lederinst. Frieberg/Sa.*, No. 10, 34-51, 1954. (*J. Am. Leather Chemists' Assoc.*, **51**, 331-332, 1956. abstract).
- 3) HOLE, L.G. : *J. British Boot and shoe Institution*, **12**, 92-113, 1964.
- 4) HOLE, L.G. : *J. Soc. Leather Trades' Chemists*, **48**, 132-147, 1964.
- 5) HOLMES, C.M. and A.G. WARD : *J. Soc. Leather Trades' Chemists*, **55**, 242-262, 1971.
- 6) INGALL, J.H. : *J. British Boot and shoe Institution*, **11**, 375-383, 1963.
- 7) KANAGY, J.R. : *J. Am. Leather Chemists' Assoc.*, **50**, 112-148, 1955.
- 8) KOPPENHOEFER, R.M. and C. RETZPH : *J. Am. Leather Chemists' Assoc.*, **35**, 78-129, 1940.
- 9) 久保知義, 宝山大喜 : 日畜会報, **38**, 5-10, 1967.
- 10) 久保知義, 中川成男, 宝山大喜 : 日畜会報, **42**, 335-343, 1971.
- 11) 久保知義, 中川成男 : 神大農研報, **10**, 143-150, 1971.
- 12) 久保知義, 中川成男 : 神大農研報, **10**, 151-158, 1971.
- 13) 久保知義 : 日畜会報, **43**, 116-120, 1972.
- 14) MATTEI, V. and W.T. RODDY : *J. Am. Leather Chemists' Assoc.*, **52**, 110-121, 1957.
- 15) 坪倉浩一, 伊藤和彦 : 神大農研報, **10**, 245-251, 1972.
- 16) 坪倉浩一, 久保善信, 久保知義 : 皮革化学, **19**, 134-139, 1973.