「最新の繊維高次加工技術」特集

新しい透湿性防水布の設計・加工

—親水性超微多孔膜と「積極透湿性」—

天 野 慈 朗

1. はじめに

透湿性防水布としては、ポリウレタン (PU) 湿式コーティング布帛¹⁻⁴⁾ やポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の微多孔性フィルムをラミネートした布帛⁵⁻⁸⁾ など種々のものが知られている。しかしながら、これらの透湿性防水布では、疎水性の微多孔構造 (平均孔径: 0.2μ 以上) からなるため、軽い運動によってもたらされる不感蒸泄 (気体状の汗) は布帛を透過できるが、激しい運動条件下や外部湿度の高い条件下でもたらされる知感蒸泄 (液体状の汗) は、布帛の疎水性および防水性のために透過できない。

一方、液体状の汗を系外に除去する目的で、高吸水性ポリマーなどの親水性物質を樹脂層に配合する試みや、ポリマー分子鎖に長いポリオール鎖を導入して、樹脂に親水性を付与しようとする試み⁹⁻¹¹⁾ もなされている。しかし、高い防水性を維持したまま、液体状の汗を透過させることのできる防水布の実現は非常に難しいようである。

筆者らは、新しい透湿性防水布を設計する一助として、コンピューターを用いた透湿シミュレーションを行ない、各種環境および発汗条件下での透湿、結露挙動と膜構造および膜組成との関係を把握する検討を行なった。ここでは、紙面の関係上、シミュレーションの詳細については省略するが、シミュレーションの結果、上記問題点を解決できる膜構造として示唆された「親水性超微多孔膜」を実現する方法および得られた膜の性質や性能について、実用評価の結果も含めて紹介する。

2. 「親水性超微多孔膜」の実現

シミュレーションの結果示唆された膜には、飽和吸湿

率10%、飽和吸水量50%という高い親水性と、孔径100 Å という超微多孔の形成が要求されていた。このような高い親水性を付与するためには、カルボン酸金属塩またはスルホン酸金属塩を多くポリマー構造中に有する樹脂が好ましいと考えたが、市販のコーティング用樹脂にはこの要件を満たすものはなかった。そこで、化学変性によりこれらの官能基を導入できるポリマーという観点から、側鎖にカルボン酸エステル基を有するポリ-γ-メチル-L-グルタメートを主成分とするポリアミノ酸ウレタン樹脂 (PAU: 三菱化成工業) を選択した。フリーのカルボン酸エステル基を(1)式で示すようにアルカリ加水分解し、カルボン酸金属塩に変換できると考えたからである。

PAU 樹脂のアルカリ加水分解による変性を行なう場合、主鎖の切断も協奏的に進行する可能性があるため、条件の適正化が重要である。PAU 湿式膜を種々の条件のアルカリ浴中に浸漬し、水洗後、膜の吸湿性の变化を調べた結果、水酸化ナトリウム0.5~2 N溶液では浸漬時間とともに増加傾向を示したが、3 N以上の溶液ではほとんど変化が見られなかった。また、アルカリ浴温度が40℃以上の場合にも、濃度にかかわらず吸湿性の向上はわずかであった。アルカリ高濃度または高温での処理では、主として主鎖の切断が起こり、減量が進んだものと思われる。実際に、アルカリ処理時間と樹脂膜重量との関係を調べたところ、処理時間とともに重量の減少が

A New Design and Finishing of Vapor-Permeable Waterproof Fabric

筆者紹介 JIRO AMANO

Fibers & Textiles Research Laboratories, Toray Industries, Inc.

東レ株式会社 繊維研究所繊維加工技術研究室 研究員

筆者は、繊維高次化学加工が専門である。趣味は、木彫と8ミリビデオ。

本稿では、コンピューターを用いた透湿シミュレーションをもとに開発された「親水性超微多孔膜」を紹介していただいた。

- (1) アルカリ変性: 30℃の1.0NのNaOH水溶液に浸漬
 (2) 測定: ポリウレタンエーテル(C-O-C)の吸収強度に対するポリアミノ酸のメチルエステル(C=O)の吸収強度の比をFTIR-ATR法により測定
 (●) アルカリ液に接触していた面
 (○) ポリエステル離型布に接触していた面

図1 メチルエステル基の減少挙動

- (1) アルカリ変性: 30℃の0.5NのNaOH水溶液に浸漬
 (2) 測定: 膜表面から2μmの深さの点での $^{13}\text{C}^+$ に対する $^{23}\text{Na}^+$ のモル比を2次イオンマスペクトル(SIMS)により測定

図2 ナトリウムイオンの増加挙動

認められ、最高約30~40%にも達することがわかった。PAU湿式膜を0.5~2Nのアルカリ低濃度浴に浸漬すると、膜状態は浸漬時間とともに、白膜から半透明膜、透明膜へと変化する。膜の吸湿、吸水性能を追跡した結果、膜状態が透明膜に変化した時点で、ほぼ設計通りの吸湿性(10%)、吸水性能(50%)が達成されることがわかった。

アルカリ処理によるPAU膜の変性は、FT-IR(ATR法)による樹脂膜のメチルエステル基の減少(図1)に

- 写真1、2はPAU-W膜(未処理膜)の表面(4000倍)および断面(1200倍)写真
 写真3、4はPAU-WB膜(変性膜)の表面(4000倍)および断面(1200倍)写真

図3 アルカリ処理による構造変化

より確認した。この図から、離型布側の減少挙動と処理面側のそれとがほとんど同じであることがわかる。したがって、アルカリ処理によるPAU樹脂膜の変性はほぼ膜全体に均一に行なわれていると推定される。また、メチルエステル基の減少は、処理時間に対して直線的であった。

これに対して、アルカリ処理による樹脂膜内のNa量の変化は、初期段階を除けば、ほぼ指数関数的に増加していることがSIMS(図2)よりわかった。メチルエステル基の減少挙動から考えると、すべてのNaイオンがカルボン酸ナトリウム塩として膜内に導入されているのではないことが予想できる。切断された主鎖の末端基のカウンターイオンとして存在しているのではないかと考えられる。初期段階でNaが減少するのは、水溶性になった低分子量のアミノ酸ホモポリマーが溶出するためと考えている。

アルカリ処理による膜構造の変化については、SEM観察により確認した。その様子を図3に示した。写真1および2は未処理膜(PAU-W膜)の表面および断面写真である。また、写真3および4は2N水酸化ナトリウム3分処理膜(PAU-WB膜)の表面および断面写真である。ここで特徴的なのは、PAU-Wに見られた粒状物が、PAU-WBでは消失していることである。このように緻密化が進む原因としては、ウレタンとアミノ酸

表1 孔径および全細孔容積の測定

樹脂膜の種類	孔径範囲	全細孔容積(cc/g)
PAU-WB膜	80~100Å	1.886
PAU-DB膜	No Detection	0.098
PTFE微多孔膜	0.5~1μ	0.420

*測定：ポロシメータ（水銀圧入法）

(PA)成分とが海島構造を形成しており、島を形成するPAの低分子量成分が溶出により脱落した後、残留樹脂成分はカルボン酸ナトリウム塩基を多く含むため、非常に親水性が高く、水によって膨潤したゲル状態にあり、これが乾燥によって再融着または再凝固するためではないかと考えている。

PAU-WB膜は、10000倍のSEM観察の結果でも孔の存在が確認できなかった。PAU乾式膜をアルカリ変性したPAU-DB膜も、同様に透明膜であり、SEMでは孔の存在が確認されないが、透湿性はPAU-WB膜の1/10以下であった。すなわち、厳密な意味では両者の膜構造は異なっており、PAU-WBにはPAU-DB膜よりも大きな孔が存在している可能性がある。そこで、ポロシメータを用いて孔径および全細孔容積（表1）を解

析した¹²⁾。水銀が細孔に圧入される場合、圧力Pと孔径Dとの間には、

$$D = -4 \gamma \cos \theta / P \quad (2)式$$

の関係が成り立つ。ここで、 γ は水銀の表面張力であり、 θ は水銀の接触角である。したがって、細孔内へ水銀が圧入される時の圧力と圧入量より、孔径と細孔容積が求められる。測定範囲は、 $10\mu\sim 60\text{Å}$ である。測定の結果、PAU-WB膜には約 100Å の孔径の孔が無数に存在していることがわかった。孔径に関しても、ほぼシミュレーションの設計通りの膜が得られたことになる。さらに特徴的なことは、PAU-WB膜の全細孔容積が非常に大きいことである。これらの細孔は、親水化された低分子量のPA成分が溶出する際、膜内に三次元の網目状に形成された通路部分と考えられる。

3. 「親水性超微多孔膜」の性質

3.1 透湿性能の確認

通常のJIS Z-0208に記載された透湿性測定法では、多量の発汗を想定した結露が発生するような条件での透湿性を測定できない。また、外部環境や発汗量が変化するような条件での透湿性の測定にも不向きである。そこで、透湿カップ内に水を入れて測定する、ASTM-E96-

透湿度測定：ASTM-E96-66B（DRY法）およびASTM-E96-66BW（WET法）に準じて、環境温度30℃で測定

- (●) PAU-WB膜（基布：撥水处理したナイロンタフタ）
- (△) PU湿式微多孔膜（基布：撥水处理したナイロンタフタ）
- (□) 撥水处理したナイロンタフタ
- (○) 30℃における水の蒸発速度

図4 各種防水布の透湿性

66B (DRY 法) と ASTM-E96-66BW (WET 法) での測定を行なった^{8,13-15)}。測定条件については環境湿度の影響が大きいと考えられたため、50%RH から90%RH まで変化させて行なった。その結果を図4に示した。DRY 法による透湿性測定では、PAU-WB 膜と PU 湿式微多孔膜の透湿性はほぼ同じレベルであったが、WET 法による透湿性測定では、PU 微多孔膜や基布に比べて明らかに PAU-WB 膜の透湿性は高く、ほぼ水の蒸発速度に匹敵するレベルであることが確認された。これまでの透湿性防水布の常識からは、透湿性の最高レベルは樹脂コーティングをしない基布の透湿性レベルであると考えられていた。ところが、PAU-WB 膜の透湿性 (WET 法) は撥水処理を行なっただけの基布の約1.5倍もあった。すなわち、従来の水蒸気分子の濃度差による拡散透湿ではなく、樹脂膜が積極的に水分子を運んでいるということで、この性能を「積極透湿性」と名付けた。具体的には、WET 法で測定した透湿度と DRY 法で測定した透湿度の差である。積極透湿性は、ある意味では漏水または透水と間違いやすい現象である。しかし、漏水または透水する膜では防水性は得られない。あくまでも高

い防水性能を維持しながら、同時に高い汗処理能力を有しているのが積極透湿性である。

3.2 膜中の水の運動性

ポリマーに吸着した水は、その結合状態により融点が異なる。ポリマーと相互作用のない水 (自由水) の融点は0℃、ポリマーと弱い相互作用を有する水 (中間水) の融点は-60℃～0℃の範囲、ポリマー表面に1分子層として吸着した水 (不凍水) の融点は-60℃以下である。したがって、ポリマーに水を吸着し、これを凍結させた試料を DSC により融点と融解熱を測定¹⁶⁾すれば、各結合状態の水の量が求められる。膜に存在する水分の内、ポリマーとの結合力が大きい不凍水を除いた細孔水 (自由水と中間水) は、ポリマーとの相互作用が小さいため、膜内での運動性が高い水と言える。実際、積極透湿性と細孔水量との間には、非常にきれいな直線関係が成立することがわかった (図5)。すなわち、積極透湿性は、膜内に存在する運動性の高い水の量と関係している。

3.3 耐久性の確認

疎水性微多孔膜では、着用を繰り返すうちに、親水性の汚れや洗濯の際に用いた石鹼や合成洗剤の残留のために防水性が低下する問題¹⁷⁻¹⁸⁾があった。PAU-WB 膜をコーティングした本試験品についても、高い吸湿性、吸水性のため、耐久性が懸念されたため、着用条件を想定した洗濯およびドライクリーニングによる性能変化を調べた (表2)。繰返し20回までの洗濯やドライクリーニングでは、大きな透湿性や耐水性の低下は見られず、逆に接着性が50%程度向上することがわかった。

3.4 着用試験

PAU-WB 膜の他、数種の透湿性防水布を、すべて同一形状のゴルフ用レインウェアに縫製し、着用試験を行なった。官能試験の詳細な結果については省略するが、本試験品は特に発汗の多い条件で快適で、他のものが蒸暑さ、息苦しさを覚えるのに対して、清涼感を感じるというコメントが得られ。

実際の着用条件では、皮膚と透湿性防水布の間に下着やスポーツシャツを着用する場合が普通である。したがって、液状の汗は、まず、この下着またはスポーツシャ

- (1) 細孔水量: 凍結 DSC 法により測定した自由水量と中間水量の合計
(2) 積極透湿性: ASTM-E96-66BW (WET 法) および ASTM-E96-66B (DRY 法) に準じて、30℃、50%RH の条件で測定した透湿度の差
(●) PAU-WB 膜、(○) PAU-WA 膜、(□) PAU-WA 膜

図5 細孔水量と積極透湿性の関係

表2 洗濯およびドライクリーニングに対する耐久性

繰返し回数 (回)	透湿度 (g/m ² /24hr)			耐水性 (mmH ₂ O)	剝離強力 (g/cm)
	DRY 法	WET 法	積極透湿性		
Non	5300	21000	15700	>2000	430
洗濯 20回	5000	18000	13000	>2000	620
D C 20回	6600	18700	12100	>2000	800

(1) 着用条件: 100gの水で潤滑させた綿シャツの上に各種試料を重ね着
 (2) 試験条件: 低温度(30℃、40%RH)または高温度(30℃、80%RH)に設定された室内で、90分間椅子に腰掛けて休息後、各試料の重量変化を測定

図6 発汗後の水分移動挙動(着用試験)

ツに吸収される。そこで、下着に吸収された汗がどのように衣服外へ放出されるかを調べてみた。多量発汗後の状況を想定して、綿シャツに100gの水を吸収させ、この上に各種透湿性防水布を着用して、一定環境条件下、一定時間にどれだけの水分が綿シャツから減少するかを調べた(図6)。環境湿度が低い場合も高い場合も、PAU-WB膜を着用した条件が最も綿シャツの水分減少量が大きかった。特に、環境湿度が高い場合、樹脂膜への吸水による水分移動が膜の透湿性にプラスされるため、濡れた綿シャツだけを着用した場合よりも大きな値を示した。また、各試料の透湿量のレベルは、WET法による透湿量とよく対応しているおり、WET法による

透湿性測定が、このような条件での透湿挙動をよく再現していることが確認できた。

4. おわりに

本報では、コンピューターシミュレーションにより設計した「親水性超微多孔膜」構造を有する透湿性防水布を如何にして実現し、どのような性能を有するかを紹介した。また、この透湿性防水布が持つ高い「積極透湿性」が、高湿度条件下や多量発汗条件下での快適性と結びついていることを示した。透湿性防水布は、スキーウェア、ゴルフウェア、レインウェア、ウインドブレイカーなど様々なシーンで使用されている。我々は、それぞれのシーンに適応し、最も快適な透湿性防水布を実現することを目標に、新しい透湿性防水布の開発を進めている。

参考文献

- 1) 西川, 繊維科学, **24**, 3, 1980.
- 2) 西川, 加工技術, **17**, 372, 1982.
- 3) 森岡, 内田, 繊維誌, **23**, 394, 1982.
- 4) 森岡, 内田, 繊維誌, **32**, 29, 1983.
- 5) 安田, 繊維誌, **19**, 441, 1978.
- 6) 安田, 繊維誌, **22**, 274, 1981.
- 7) 安田, 繊維誌, **22**, 375, 1981.
- 8) J. C. Tanner, J. Coated Fabrics, **8**, 312, 1979.
- 9) G. R. Lomax, J. Coated Fabrics, **15**, 40, 1985.
- 10) G. R. Lomax, J. Coated Fabrics, **15**, 115, 1985.
- 11) 田倉, 加工技術, **21**, 457, 1986.
- 12) 架谷, 工業材料, **27** (No. 12), 18, 1979.
- 13) Gohlke, D., J. Coated Fabrics, **10**, 209, 1981.
- 14) J. H. Keighley, J. Coated Fabrics, **15**, 89, 1985.
- 15) P. A. Dolhan, J. Coated Fabrics, **17**, 96, 1987.
- 16) 樋口, 高分子加工, **35**, 335, 1986.
- 17) 藤井ら, 繊維誌, **24**, 248, 1983.
- 18) 福本ら, 繊維誌, **25**, 47, 1984.

(平成4年5月21日受理)