特集(1) ナノテクノロジー応用製品とその加工技術(その1)

ナノ機能制御膜防水透湿素材「エントラント」

春田 勝 HARUTA Masaru
東レ株式会社

1. はじめに

防水透湿素材とは、衣服として用いた場合に身体から発生する汗を蒸気の状態で衣服内から衣服外へ発散させる透湿性と外部からの雨水が衣服内へ侵入するのを防止する防水性の2つの相反する機能を同時に満足させる快適性機能素材である。本機能は昭和52年にW. L. GORE社がポリテトラフルオロエチレン微多孔膜を使用した“GORE-TEX”を上市し、次いで当社がポリウレタン微多孔膜を使用した“エントラント”を上市した。その後他社が参入し一大ブームの様相を呈したが、防水透湿機能の高度化、多機能化の時代を経るとともに、ある程度集約されてきた。

しかし、近年になり、W. L. GORE社のポリテトラフルオロエチレン微多孔膜の基本特許や当社のポリウレタン湿式微多孔膜の基本特許が満了したこと、および韓国や台湾のメーカーからの廉価品の参入をきっかけに、再び防水透湿素材の高機能化競争が激化しつつある。

本報では、防水透湿素材の開発の歴史を含め主に透湿性の向上化技術に焦点を当て、その概要を紹介する。今後の商品開発を考える一助にいただけたら幸いである。

なお、本特集号は「ナノテクノロジー応用製品とその加工技術」との命題であるが、本報の“エントラント”は、基本的にはミクロンオーダー孔径制御の技術であり、特集号の趣旨にややそぐわない点もあるがご容赦いただきたい。現状、一部の商品においてはナノレベルの添加物による防水透湿素材の改善が行われているが、本格的なナノテクノロジーを応用した商品は、今後の開発に期待される。

2. 防水透湿機能の基本原理

微多孔質の樹脂皮膜を利用した防水透湿膜は、雨滴の直径(100~6,000 μm)よりもはるかに小さく、水蒸気の直径(0.00044 μm)より大きい0.1~2.0 μm 程度の孔を無数に被膜に持たせているため、水蒸気は透すが、水

は表面張力の抵抗によって通らない。ここで重要な点は微多孔の内壁が疎水化されていることである。疎水化されていないと逆に毛細管現象で水を浸透させてしまうことになる。

(1) 防水性

微多孔皮膜の孔の内壁と接する水との接触角 θ が 90° より大きい場合は図1に示すとおり、孔に侵入する水は水の表面張力により侵入を阻止する方向の力が働く。

したがって、水がこの孔を通過するためには、この上向きの力以上の圧力(耐水压)が必要である。この場合、耐水压と孔径の間には次式の関係が成立する。

$$h = -(2T/Sg) (\cos \theta) (1/r)$$

h : 耐水压 (cm)

T : 水の表面張力 (dyne/cm)

S : 水の密度 (g/cm^3)

g : 重力加速度 (cm/sec^2)

θ : 皮膜内壁での水の接触角 ($^\circ$)

r : 孔の半径 (cm)

したがって、耐水压は皮膜内壁での水の接触角 θ (内壁の撥水性)が高いほど、また孔径 r が小さい程高くなる。すなわち、 θ と r の設計により耐水压(防水性)を制御できる。

(2) 透湿性

防水透湿素材が市販されて20年以上経た今日でも、透湿性と通気性が混同されることがあるが、通気性は試料の両サイドに気圧差を与えた場合の空気の通過性のこ

図1

とであり、透湿性とは試料の両サイドに水蒸気圧差を与えた時の水蒸気の通過性のことである。透湿性は次式で表すことができる。

$$(Q/t \cdot A) = (1/R) (\Delta P)$$

Q：透湿量 (g)

t：時間 (時)

A：面積 (m²)

R：透湿抵抗 (mmHg・m²・時/g)

ΔP：試料両サイド間の水蒸気圧差 (mmHg)

Q/t・A：透湿度 (g/m²・時)

したがって、透湿度を向上させるためには、透湿抵抗Rを小さくすることが必要である。透湿抵抗を小さくするには、無孔膜の場合は皮膜素材の水分拡散性を大きくし、かつ膜厚を薄くすることで得られる。また、皮膜を微多孔化（空隙化）することにより飛躍的に小さくすることができる。

すなわち、上記耐水圧を意識しながら皮膜素材の水分拡散性と微多孔化の設計により透湿性を制御できる。

3. 防水透湿加工の種類

現在、衣料用途で市販されている防水透湿素材を大略すると、次の4つに区分できるものと考えられる。

図2 高密度織物断面

図3 高密度織物表面

- ・高密度織物
- ・ポリウレタン無孔／微多孔膜活用方式
- ・PTFE微多孔膜活用方式
- ・その他樹脂膜活用方式

(1) 高密度織物

細単糸織度糸を用い、可織性限界に近いところで製織した織物に機水およびカレンダー加工することで得られる。援水性を有する織糸間および単糸間の隙間を極限まで小さくすることにより（上記2. (1) 防水性の原理により）、隙間があっても防水性が得られる。しかし、その隙間は膜加工品の孔径に比べ大きく、現在の技術では耐水圧20kpa程度が限界である。一般的に膜加品よりやや高い通気性も合わせ持っているので、軽度の雨に対する防水透湿衣料用として有効な素材である。

(2) ポリウレタン無孔膜活用方式

ポリウレタンのポリオール部分を高親水性にすることで水分拡散性の大きいポリウレタンが得られる。該ポリウレタンを織物等にダイレクトコーティングしたり、フィルム化した後織物等にラミネートすることで得られる。この手法で重要な点は、ポリオール部分の親水性化の程度の設定である。高親水性にすることで透湿度は高くなるが、皮膜の水膨潤性も高くなるので、湿潤した場合の耐磨耗性や織物等との接着性に問題が生ずる。また、無孔膜の場合、後で述べるB-1法透湿度は問題ないが、A-1法透湿度は5000～6000g/m²・24hが限界である。一般的に耐水圧が高いので、防水性に対する信頼性が必要な用途には有効な素材である。

(3) ポリウレタン微多孔膜活用方式

一般的には、ポリウレタンを溶媒（水に相溶性のある）に溶かし、ダイレクトコーティングした後、水中に導き凝固させる。凝固時に溶媒と水が置換してできるボイドを活用してポリウレタンを微多孔する湿式凝固法で得られる。この微多孔膜は、図5に示すように相互に連通したハニカム状マイクロホーラス構造を有し、表面の孔径は0.5～2.0μm程度である。なお、マイクロホーラス構造の内壁を疎水化することが重要であり、具体的にはポリウ

図4 ポリウレタン無孔膜ラミネート加工品

図5 ポリウレタン微多孔膜コーティング加工品

図7 PTFE微多孔/ポリウレタン無孔積層膜

図6 PTFE微多孔膜

図8 微多孔の内壁にも微細孔を空けた皮膜

レタン中に撥水剤を添加して湿式凝固したり，製膜後に撥水加工することもある。

また，微多孔膜の上に無孔薄膜を積層してより耐水圧を向上させることもでき，防水透湿性能の制御が比較的容易にできるため幅広い用途での適応が可能である。

(4) PTFE微多孔膜活用方式

PTFEフィルムを急速延伸し，熱固定することでフィブリル状多孔構造化する。この微多孔膜は，最大孔径が $0.2\mu\text{m}$ といわれており，織物等にラミネートして防水透湿素材を得ることができる。該素材は，もともと疎水性の高い素材であり，あらためて孔の内壁を疎水化する必要がない。しかし逆に親油性が高いために体脂で孔の内壁が汚れるため，耐水圧が低下し漏水するという問題（オイルコンタミネーション）があり，PTFE微多孔膜の表面に薄いポリウレタン無孔膜を積層したものやオイルコンタミネーションしにくい加工をほどこしたものが市販されている。

4. 当社における防水透湿加工の進化

(1) 透湿性向上化

当社が世界ではじめて昭和54年に市販したポリウレタン微多孔コーティング“エントラント”2000の透

湿度は，A-1法で $5000\sim 6000\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$ ，B-1法で $8000\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$ 程度であった。その後，透湿度を向上させるべく種々の検討を進めてきた結果を以下に述べる。

なお，透湿度の測定法としてJIS L 1099にはA-1法とB-1法がある。最近では，ISOに定められた透湿抵抗Retが代表的であるが，国内では主にA-1法が用いられている。当社においては，A-1法とB-1法の特性値の差を明確にするため人工気象室テクノラマを用い種々の実験をした結果，次のことを確認した。

- ①A-1法透湿度は衣服内湿度への影響が大きく，高い程快適である。
- ②B-1法透湿度は膜面の結露発生への影響が大きく，高いほど結露が発生しにくい。

A. A-1法透湿度向上

A-1法透湿度を向上させる有効な手段は，皮膜の微多孔化である。先に述べたとおり無孔皮膜では耐水圧を考慮すると，現状の技術では限界がある。

皮膜を微多孔化し，小孔数が多いほど，また皮膜内の空隙率が高いほどA-1法透湿度が高くなる。微多孔を多くするための種々の検討を行った結果，ポリウレタン樹脂中に特殊な添加物を用いる方法や湿式凝固条件の検討により微多孔の内壁にも微細孔を空けることに成功した（図8）。本結果により，A-1法透湿度は $8000\sim$

12000g/m²・24h 程度まで向上した。

なお、A-1 法透湿度はサンプルをつけない空の状態では 15000～16000g/m²・24h 程度であり、測定限界に近いレベルまで改善されている。

B. B-1 法透湿度向上

ポリウレタンの場合、分子構成因子であるポリオール部分を高親水性にすることにより、B-1 法透湿度を向上することができるが、あまり親水性を高くすると皮膜自身の水膨潤性が高くなり、湿潤時の耐磨耗性等が低下するため、両者のバランスを考えた設計が必要である。この他に膜厚等の影響も大きい。

(3) 付加機能

防水透湿素材は、その基本特性である防水透湿機能以外に耐久擦水性能向上、ストレッチ性付与、輻射反射による保温性向上等プラス として数々の機能性を付与してきており、その一例を以下に記載する。

A. 耐久擦水性向上

防水透湿素材が発売された昭和 50 年代の前半の撥水加工品は、数回の洗濯耐久性しかなかった。防水透湿素材の発展とともに撥水加工の耐久性も検討され現在は洗濯 100 回の耐久性を有するものも珍しくなく、防汚性の高い撥水加工や耐磨耗性に優れた擦水加工品も存在する。

B. ストレッチ性付与

ポリウレタン皮膜は、その素材特性により 200～300% のストレッチ性を有している。ストレッチ性のある表地や裏地に上記した防水透湿ポリウレタン皮膜を接合することにより、比較的容易にストレッチ性が付与できる。

C. 保温性向上

防水透湿皮膜の膜面に輻射反射性能を有する金属小片、例えば、アルミニウム箔片をポリウレタン樹脂に混合しグラビアコーティングすることで膜面の輻射反射特性が向上する。

衣服として着用した場合は、身体からの熱を反射して、衣服外への放熱を防ぐ効果があり保温性が向上する。

D. 太陽光吸収熱変換

太陽から放射されている近赤外線を吸収して熱変換す

るソーラーアブソーバーを皮膜に添加することにより、太陽光吸収熱変換機能を有する防水透湿素材を得ることができる。

E. 感温変色機能

感温変色剤を皮膜等に添加することにより、環境温度により色が変化する防水透湿素材を得ることができる。また、環境温度が低い時には濃色で太陽光吸収し易く、環境温度が高い時には淡色で太陽光吸収しにくくするように設計することにより環境温度に対応した自己調整機能を有する防水透湿素材を得ることができる。

F. 裏地レス

膜面のタッチを改善するための添加剤をポリウレタン樹脂に混合し、膜面にグラビアコーティングすることでドライ感等が得られ裏地を使用しないでも着用快適性に優れた防水透湿素材を得ることができる。この結果、裏地を必要としない軽量の衣服が得られる。

5. 今後の開発動向

基本性能である防水透湿機能は、発売から 20 数年を経た今日では、ほぼ完成された領域にある。今後は新しい発想 (例えばナノテクノロジー) のもとに本機能が向上していくものと考えられる。また、付加機能は益々発展し、この分野での競争が激化するものと考えられる。直近の動向としては、環境問題対応や清潔・安心・安全といったキーワードのもとに開発が進むものと考えられる。

6. おわりに

防水透湿素材は、上市され 20 数年の歴史を持ち、市場に定着している。他の一部の機能性製品が、その機能のブームの終焉とともに姿を消したものも多い中、消費者にその特性が認められたものとする。 “エンタラント” の開発のスタートから携わってきた者としては、防水透湿機能には感慨深い思い入れがあり、今後益々発展し、より快適にアウトドアスポーツが楽しめる衣服が開発されることを望む。

春田 勝 (はるた まさる)

昭和 46 年、東レ(株)入社、ナイロンフィラメント製造部、繊維研究所を経て、現在、テキスタイル開発センターに所属し、衣料用機能性テキスタイルの開発に従事。