

# 高透湿性ポリマーの開発と衣料への応用

## High Moisture Permeability Polymer for Textile Applications

技術本部 林 俊一<sup>\*1</sup> 佐治豊武<sup>\*2</sup>

中菱エンジニアリング株式会社 三輪典生<sup>\*3</sup>

高温時の透湿性と低温時の保温性を兼ね備えた布帛(ふはく)コーティング用ポリウレタンを開発した。本ポリウレタンは防水性が必要なスポーツウェアなどに利用されるもので温度変化に応じて透湿性を制御することにより低温時の保温性と高温時の蒸れの防止を可能にする。本研究では、既開発の形状記憶ポリマーをベースに、組成・構造と透湿性・力学的性質・ガラス転移点の関係を明らかにし、本用途のための最適分子設計を行った。本ポリマーを利用し、いくつかの衣料は既に商品化されておりこれらも紹介する。

A polyurethane having both high permeability at medium temperatures, and thermal insulation properties at low temperatures has been developed. The development was carried out in view of achieving a waterproof, breathable clothing material that would lend itself to variations in temperature and ultimately provide a higher level of comfort. In this study, the properties of the polyurethane in terms of permeability, tensile modulus and  $T_g$  were examined, and the most suitable chemical formation and structure of the polyurethane were chosen. Several applications of this polymer are introduced.

### 1. ま え が き

先端機能性材料として注目されている材料の一つに形状記憶ポリマーがあり、その用途開発が進みつつある。すでに、エンジンのオートチョーク、身障者用スプーンハンドル、各種おもちゃなどに応用されている<sup>(1)</sup>。

形状記憶ポリマーは、ガラス転移点(以下  $T_g$  と略す)を境に分子鎖の運動性に差異が生じることを利用して、形状回復・形状固定などの特性を発現させることは著者らにより既に明らかにされている<sup>(2)(3)</sup>。この形状記憶ポリマーは上述の形状回復・固定性以外に水蒸気透過性が  $T_g$  を境に大きく変化する特徴を有している。つまり  $T_g$  以下では水蒸気透過率は小さく、 $T_g$  以上では大きくなるため、本ポリマーを衣料にコーティングすることにより、低温での保温性と高温時の“蒸れ”の防止が可能となる。

本研究では、上記衣料コーティング用途に適応させるために、従来の疎水性形状記憶ポリウレタンと異なり、親水性ポリウレタンを対象として、ポリウレタン組成と水蒸気透過率、力学的性質及び  $T_g$  の関係を明らかにしたので報告する。また、本研究結果をもとに、現在実用化している応用例についても述べる。

### 2. 実 験

#### 2.1 原 料

実験に使用したポリウレタン原料の詳細を表1に示す。ポリオール及び鎖延長剤として用いたジオールはすべて真空下 80℃で4hの乾燥を行い使用した。また、その他の原料は試薬をそのまま使用した。

#### 2.2 ポリウレタンの合成

透湿性、力学的性質及び  $T_g$  をコントロールするためにポリウレタンのエチレンオキシド濃度、ポリオールの分子量及び式(1)で定義されるハードセグメント濃度を種々変化させてポリウレタンを合成した。

ハードセグメント分率 (wt%)

表1 原料概要

Raw materials

| 原 料                  | 組 成   | 供給先          |
|----------------------|---|--------------|
| ポリオール<br>PEG         | ポリオキシエチレングリコール<br>(分子量: 600, 1200, 2000)    | 三洋化成         |
| PTMG                 | ポリオキシテトラメチレングリコール<br>(分子量: 650, 1200, 2000) | 三洋化成         |
| 鎖延長剤<br>EG<br>1,4-BG | オキシエチレングリコール<br>1,4-ブタングリコール                | 三菱油化<br>三菱化成 |
| p-MDI                | 4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート                        | 三菱化成         |
| DMF                  | N,N-ジメチルホルムアミド                              | 三菱瓦斯化学       |

$$= \frac{1}{\text{ポリマーの重量}} (\text{鎖延長剤の重量} + \text{鎖延長剤と等モルのジイソシアネートの重量}) \quad (1)$$

合成は乾燥窒素ガス流下、DMFを重合媒体としてプレポリマー法により行った。

ポリマー/溶剤比は30/70とし、所定の粘度到達後はエチルアルコールを投入し反応を終結させた。

#### 2.3 フィルムの作成

乾式法によりフィルムを作成した。合成したポリマーをガラス板上で製膜し、110℃×4h乾燥し、所定の厚さのフィルムを得た。なお、透湿度測定は厚さ10~15μm、力学的性質及び  $T_g$  測定には厚さ100~120μmのフィルムを用いた。

#### 2.4 透湿度測定及び引張り試験

透湿度の測定はASTME 96 A-1法、引張り試験はASTMD 38に準拠した。

#### 2.5 $T_g$ の測定

$T_g$  は動的粘弾性試験により求めた。装置は動的粘弾性評価装置(Rheometric社製 RMS 800)を用いた。本試験では、温度を-40℃から210℃まで段階的に昇温させ、周波数1Hzの動的ねじり試験を行った。昇温のステップは3℃、各温度の保持時間

\*1 名古屋研究所高分子・化学研究室主務

\*2 技術管理部技術管理課長

\*3 研究総括部第1研究実験課

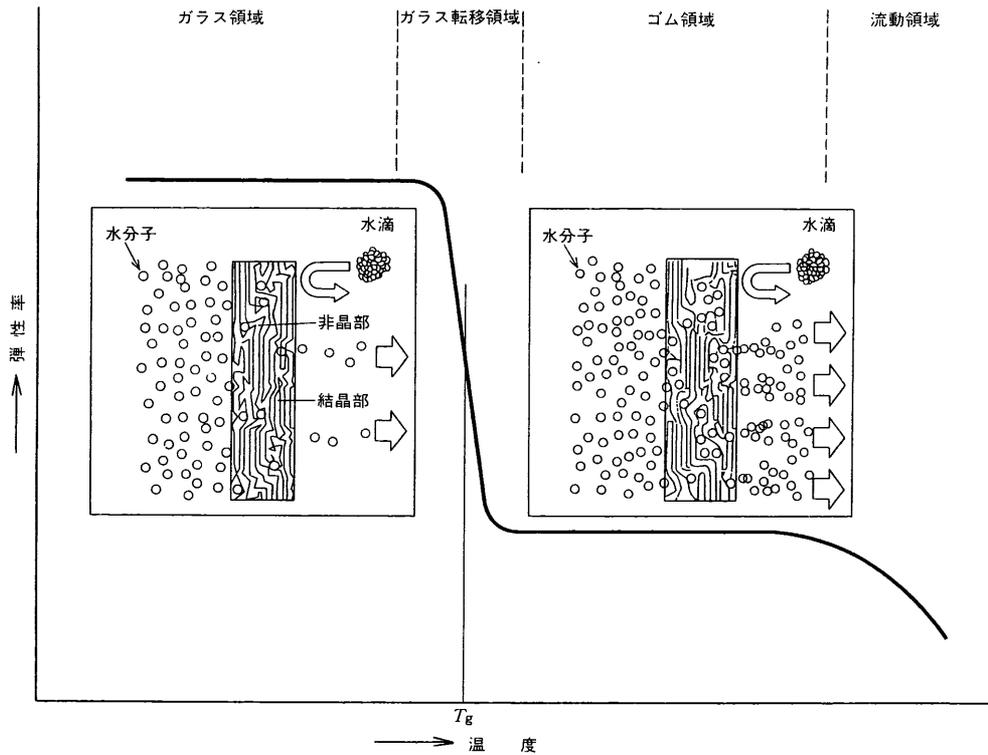


図1 高分子材料の機械的特性変化と  $T_g$  前後での透湿メカニズム 温度上昇に伴う機械的特性変化と  $T_g$  前後での透湿メカニズムの違いを示した模式図。  
Change in mechanical property of polymers and difference in moisture permeable mechanism below and above  $T_g$

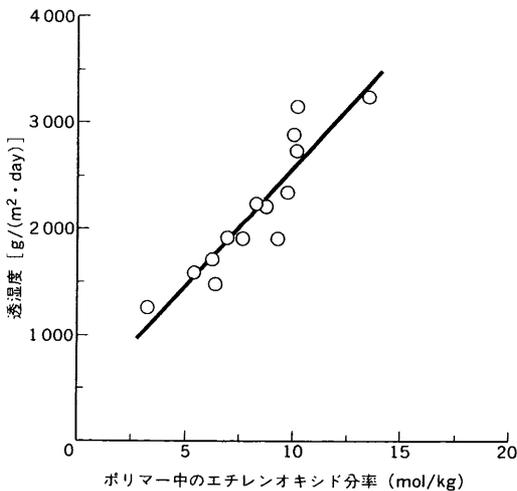


図2 ポリマー中のエチレンオキシド分率と透湿度の関係 (40℃, 90%RH) 種々の組成においてポリマー中のエチレンオキシド分率が透湿度へ与える影響を示した図。  
Relationship between moisture permeability and concentration of ethylene oxide (40℃, 90%RH)

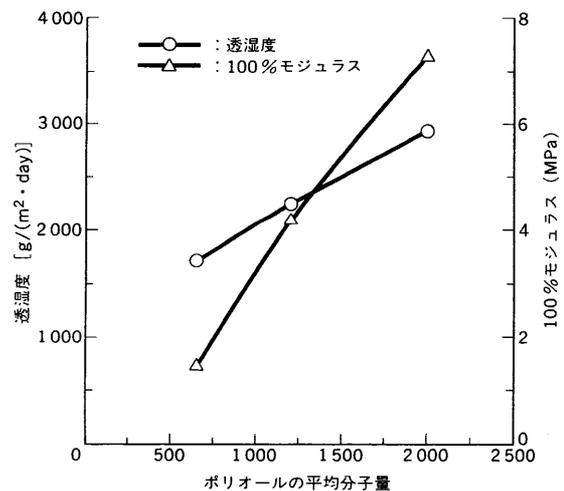


図3 ポリオールの平均分子量と透湿度及び100%モジュラスの関係 ポリオールの平均分子量を625から2000まで変化させたときの透湿度及び100%モジュラスへ与える影響を示した図。  
Relationship between moisture permeability and average molecular weight of polyol, and between modulus at 100% elongation, and average molecular weight of polyol

は1 min, せん断ひずみは初期値を0.05%とした。

動的粘弾性試験における弾性率と温度及び  $T_g$  の関係を模式的に図1に示す。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 透湿度

一般に、ポリウレタンの透湿度はポリマー中のエチレンオキシド濃度に依存する。また、エチレンオキシド濃度はポリオール成分のPEGの量に比例する。したがって、エチレンオキシド濃度

を増すことにより透湿度の向上が期待される<sup>(4)</sup>。図2に示すように、本実験で用いたp-MDI, PEG/PTMG, EG系のポリウレタンにも、エチレンオキシドと透湿度との間に明確な関係があることが分かる。

この関係はポリマー中の水分子の溶解度係数が向上したことを表しているものと考えられる。

一方、図3に示すように、ポリマー中のエチレンオキシド濃度一定下では透湿度はポリオール成分(PEG, PTMG共)の分子

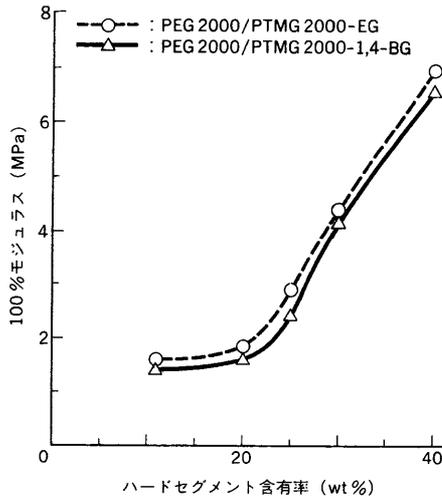


図4 ハードセグメント含有率と100%モジュラスの関係 ハードセグメント含有率と鎖延長剤種が100%モジュラスへ与える影響を示した図。  
Relationship between fraction of hard segment and modulus at 100% elongation

量に大きく依存する。これは水分子が拡散しやすいソフトセグメント部を構成するポリオール分子鎖長が長くなることにより、水分子の拡散係数が大きくなることによるものと推定できる。

### 3.2 力学的性質

力学的性質については、衣料業界で通常よく用いられる100%変形時のモジュラス（以下100%モジュラスと略す）を引張り試験により得られる応力-ひずみ曲線から算出し用いる。

図3にハードセグメント分率一定下での100%モジュラスとポリオール成分の分子量との関係を示し、図4にp-MDI, PEG/PTMG, EGとp-MDI, PEG/PTMG, 1,4-BGの二つの系についての100%モジュラスとハードセグメント分率との関係を示す。

ポリオール成分の分子量の増加及びハードセグメント分率の増加とも、100%モジュラスの増加に大きく寄与する。また鎖延長剤として同様の組成下では1,4-BGを使用する系に比較して、EGを使用する系の方が100%モジュラスは高くなる。これら100%モジュラスが高くなる理由として、いずれの場合もポリマー分子鎖間の凝集力が大きくなるためであると推定される。

衣料分野においては、防水性及び風合いに対する種々の要望があるが、これらポリオール成分の分子量、ハードセグメント分率、鎖延長剤組成を最適化することにより対応可能となる。

### 3.3 $T_g$

高分子物質の $T_g$ はその測定法、テストピースの状態・その他の外的要因に大きく依存するが、前述のように本研究では粘弾性法により求め、ポリオール成分の分子量及びハードセグメント分率の与える影響についてのみ議論する。

一定ハードセグメント下では $T_g$ はポリオール分子の分子量に依存することが明らかになっている<sup>(2)</sup>。これはソフトセグメントであるポリオール分子鎖長が長くなることにより分子鎖の運動性が増し $T_g$ が低下するものと考えられる。

これとは逆に、図5に示すようにハードセグメント分率が高くなるに従い $T_g$ は高くなる。また、分子鎖長の長い1,4-BGを短いEGに変えることにより $T_g$ は高くなる。ポリオール分子の分子量、ハードセグメント分率、鎖延長剤種により $T_g$ が精密に制御可能であることが分かる。

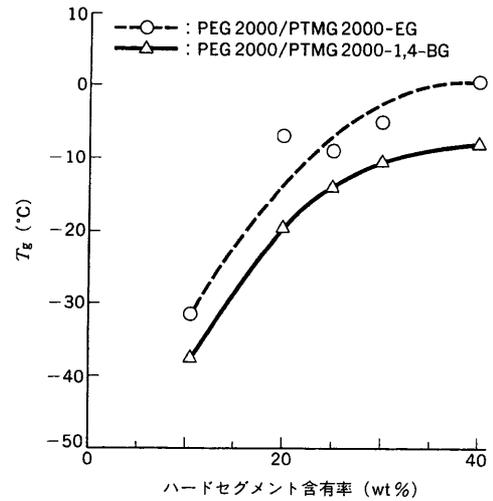


図5 ハードセグメント含有率と $T_g$ の関係 ハードセグメント含有率と鎖延長剤種が $T_g$ へ与える影響を示した図。  
Relationship between fraction of hard segment and  $T_g$

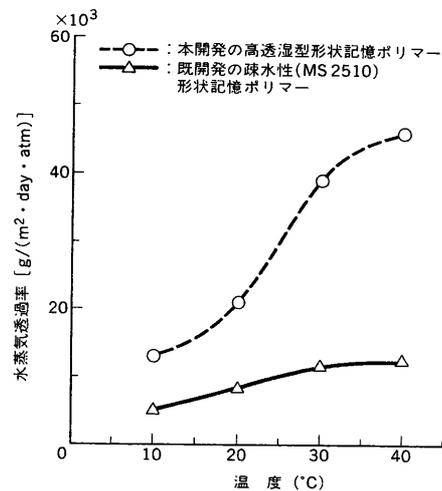


図6 透湿度の温度依存性 本開発ポリマーの透湿度の温度調節機能を示した図。  
Relationship between temperature and moisture permeability

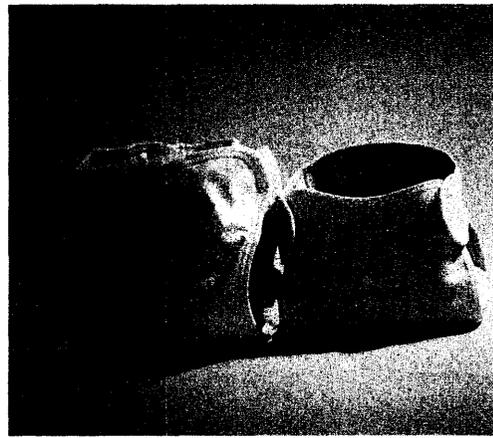
### 3.4 $T_g$ 前後の透湿メカニズム

従来の形状記憶ポリマー同様、透湿を目的とした親水性ポリウレタンにおいても $T_g$ は重要な特性の一つである。図1に $T_g$ 前後の透湿のメカニズムの違いを模式化して示す。非多孔質膜として使用される本ポリマーは通常ハードセグメントとソフトセグメントから構成されその長周期（ハードセグメントとソフトセグメントの繰返しの一単位）は小角X線回折の結果から約170Åと推定される<sup>(5)(6)</sup>。

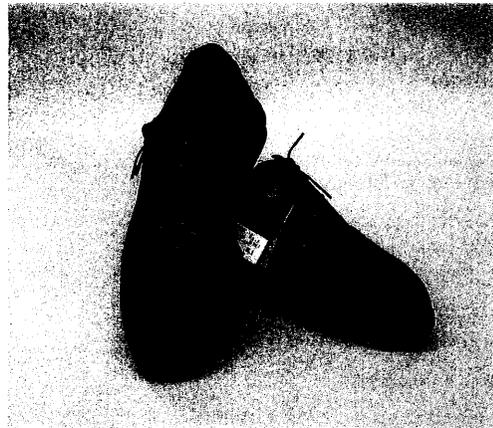
$T_g$ 以下では、分子鎖のミクロブラウン運動は凍結されたままであり、水分子は親水化されたポリマー分子との溶解に支配され透過するのに対し、 $T_g$ 以上ではソフトセグメントのミクロブラウン運動が活発となり、体積膨張が生じるとともに物理的な空孔（げき）が増大し、水分子の拡散が容易となる。親水化によるポリマー分子との溶解に加えこの拡散により、 $T_g$ 以上での透湿性は大きくなる。図6に従来の疎水性である形状記憶ポリマーと比較し、水蒸気透過率の温度依存性を示す。



(a) アスレチックウエア(左)とレインコート(右)



(b) おむつカバー



(c) ゴルフシューズ

図7 高透湿性形状記憶ポリマーの応用例

アスレチックウエア〔発売元 ミズノ(株)〕, レインコート〔同 三陽商会(株)〕, おむつカバー〔同 ニシキ及びつばみ屋〕, ゴルフシューズ〔同 ミズノ(株)及びダンロップ(株)〕への応用例を示す。

Application in high moisture permeable shape memory polymer

#### 4. 結 論

形状記憶ポリマーをベースとした、衣料用途への展開を図るための高透湿性ポリマー開発の一環として、ポリウレタン組成が透湿性、力学的性質及び  $T_g$  に及ぼす影響について検討し、次の結果を得た。

- (1) ポリウレタンの透湿性はポリマー中のエチレンオキシド分率及びポリオール成分の分子量に依存する。前者は水分子の溶解度係数向上に、後者は拡散係数向上に寄与する<sup>(7)</sup>。
- (2) 100%モジュラスは、ポリオール成分の分子量及びハードセグメント分率によりコントロール可能である。
- (3)  $T_g$  はポリマー分子の剛直性・柔軟性により支配され、本ポリウレタンではポリオール成分の分子量、ハードセグメント分率、鎖延長剤種により決定される。

#### 5. 応 用

$T_g$  前後の透湿性が大きく異なり、かつ  $T_g$  以上での透湿性が高いという従来のポリマーにない特徴を有する本ポリマーの衣料分野への応用については、防水性・透湿性が要求される各種用途への展開が期待される。本ポリマーがコーティングされた布帛(ふはく)は“あぜくら”“Azeccula”“Dream Cloth”の商標で国内外に市販されているが、現在、実用化されているものとして、図7(a)に示すアスレチックウエア、婦人用レインコート、

図7(b)に示すおむつカバー、図7(c)に示す靴インナ材等があり、いずれも本ポリマーの特徴をうまく利用したものと言える。また、スキー服、ウインドブレーカ、ユニフォーム、手術着等への展開も進められている。

#### 6. お わ り に

当社により開発、市販中のポリウレタン系形状記憶ポリマーをベースとした本高透湿性ポリマー開発及びその応用について述べた。今後は、本研究で得られた成果をもとに多様な要求に対応していくとともに、本ポリマーを市場に定着させ、さらに拡販していく所存である。

#### 参 考 文 献

- (1) Hayashi,S., Int. Progress in Urethanes Vol.6 (1993)
- (2) 白井, 林, 高分子系弾性記憶材料の開発, 三菱重工技報 Vol.25 No.3 (1988) p.263
- (3) Tobushi,H., Hayashi,S. and Kojima,S., JSME Int. Journal, Series Vol.35 (3) (1993)
- (4) Haschke,E., Wong,S., et al., 34 th Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference Out.1992
- (5) Foks,J., Janic,H., Polymer Eng. and Sci. Jan. Vol.29 (2) (1989)
- (6) 林, 福井大学修士論文 平成4年度 (1992)
- (7) 東レリサーチセンター(株), ガス分離技術の新展開 (1990)