

親水性ポリウレタン樹脂のガラス転移温度と 水膨潤率および水蒸気透過率との関係

望月 優菜¹、榎本 雅穂²、白井 一彰³

Relationship between the glass transition temperature of hydrophilic polyurethane resins
and the water swelling and vapor transmission rates

Yuna Mochiduki, Masao Enomoto, Kazuaki Shirai

In this study, hydrophilic polyurethane (PU) resins with glass transition temperatures (T_g) between 0 and 5 °C were synthesized using polyethylene glycol and polycarbonate diol with isosorbide. The PUs were then made into films, and their moisture transfer properties and water swelling rates were measured at different temperatures. The practicality of using these PUs as waterproof and moisture-permeable fabrics was also investigated.

The results confirmed that the water vapor transmission coefficient of the hydrophilic PU film changes between 30 and 40 °C, which is approximately 30 °C above T_g . Therefore, when this film is used as a moisture-permeable waterproof fabric, its moisture permeability may change depending on the temperature inside the garment during wear. Furthermore, when worn inside a garment at temperatures between 0–20 °C, hydrophilic PU films used in garments with limited fluorinated water repellents swell significantly due to rainwater infiltration from the outside. Test results showed that the PU film in this study had a low T_g (0–5 °C), meaning it remained almost in a glassy state at 0–20 °C. The water swelling rate was constant in this temperature range, suggesting the possibility of improving the film's water swelling properties.

1. 緒 言

近年、私たちを取り巻く社会環境は大きく変化してきており、その中でも、スポーツと健康への国民的ニーズの高まりと、それに応じたスポーツカジュアル素材の発展には目覚ましいものがある。スポーツウェアの用途には、スキーや登山、ゴルフ、サッカー、テニス、野球、釣りなどがあり、ウインドブレーカーや防寒着、雨衣、トレーニングウェアなどに求められる機能は多くのスポーツで共通している。とりわけ、防水性、透湿性及び

保温性が求められるスキー、ゴルフ及び登山用ウェアには透湿防水素材が用いられる。これら透湿防水素材分野の水分移動特性においては、高透湿機能、防水機能、結露抑制機能を併せ持った素材を考えることが必要である。一般に透湿性能が向上すれば、結露抑制効果も向上するが、衣服内側の結露現象を完全に防止することは困難であり、短時間で激しい運動をした場合や衣服内温度と外気温度の差が大きい場合は、高透湿であっても結露が発生する。高透湿性はあくまでも衣服内の湿度を低く保ち、着用快適性を向上させることが目的で、結露抑制には高透湿性だけではなく吸湿性、吸水性などが必要であり、吸湿吸水性によって結

¹ 本学大学院

² 本学教授

³ 三菱ケミカル株式会社

露を発生しにくくすると同時に、高透湿機能で発生した結露を衣服外部に気散させることが重要であると考えられている¹⁾。

先行研究としては、ポリウレタン樹脂 (PU) のガラス転移温度 (T_g) を結晶部分のグリコールを変化させることにより、水蒸気透過率を変化させたものがあり、これらを応用した布帛²⁾が上市されている。

筆者の望月は令和 4 年度卒業研究において、バイオマス原料から得られたイソソルバイド (ISB) を非晶部分の一部に使用して T_g を変更した親水性 PU を用い、PU フィルムの水蒸気透過率と T_g との関係について検討した。PU の非晶部分は、環境温度を T_g 以上に加温することでゴム状態となる。したがって、ポリエチレングリコール (PEG) を用いて非晶部分に親水性セグメントを共重合し T_g を変更した PU においては、設定した T_g に応じて水蒸気透過率が変化すると期待でき、透湿布帛用途への可能性について研究した³⁾。これら PEG を用いて親水化した透湿防水布帛用 PU は、これまでも数多く研究がなされて上市されているが、ISB を使用して T_g を変更し、水蒸気透過率を環境温度によって大きく変化できるようにしたものはない。また、最近の有機フッ素化合物 (PFAS) による人体と環境への問題から、これまで用いられてきたフッ素系撥水剤の使用が制限されるようになり、その結果、ウェアとして着用した際、アウター側の撥水性が低下し、インナー側に雨水などが浸透して、ラミネート加工された透湿防水 PU が水膨潤して問題となっている。これらのことから PEG を用いた PU における水膨潤性を抑制することが求められており、本研究では、PEG を用いて 0~5℃ に T_g を調整した親水性 PU を使用して、着用を想定した温度域における PU フィルムの水膨潤率と水蒸気透過率との関係について検討し、低温時における PU フィルムの水膨潤率をコントロールした透湿防水布帛となりうる可能性と実用性について確認した。

2. 実験方法

2-1 PU の調整

使用ポリオールとして、平均分子量 2000 の PEG、1,6 ヘキサンジオール (HD) を単独使用した平均分子量 1000 のポリカーボネートジオール 1,6HD-PCD、1,6HD と ISB を 60 : 40 で併用した平均分子量 800 の 1,6HD/ISB-PCD を合成した。化学構造式を Table 1 に示す。PU 樹脂の合成は、各配合における結晶と非晶部の割合がおおよそ同程度となるように Table 2 に示した mol 比率で行った。なお、No.5 は、鎖延長剤に 1,4 ブタンジオール (BD) を使用した No.4 をエチレングリコール (EG) に置き換えて反応したものである。全ての反応は窒素気流下で行い、ジメチルホルムアミド (DMF) を溶媒として、固形分濃度 30% で粘度 100000 ± 20000mPa・s/25℃ の PU 樹脂溶液 No.1~5 を得た。

Table 1 Chemical structure of the polyol.

Chemical structure	Molar ratio of monomers		Molecular weight
	Monomer A	Monomer B	
PEG $\text{HO}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right]_n-\text{H}$	-	-	2000
PCD $\text{HO}-\text{R}-\left[\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}\right]_n-\text{OH}$ R: monomer A or B	A: $\text{HO}-\left(\text{CH}_2\right)_6-\text{OH}$	100	-
	A: $\text{HO}-\left(\text{CH}_2\right)_6-\text{OH}$	-	1000
	B: 	60	40
			800

Table 2 Molar ratios of polyurethanes.

	MW	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
PEG	2000	0.4	0.3	0.5	0.5	0.5
1,6HD-PCD	1000	0.5	0.6	0.8	-	-
1,6HD/ISB-PCD	800	-	-	-	0.8	0.8
1,4BD	90	2.1	2.1	1.7	1.7	-
EG	62	-	-	-	-	1.7
MDI	250	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

PEG:polyethyleneglycol; 1,6HD:1,6-hexanediol; ISB:isosorbide
PCD:polycarbonatediol; 1,4BD:1,4-butanediol; EG:ethyleneglycol
MDI:4,4'-diphenylmethanediisocyanate

2-2 PU フィルムの作製

合成した 5 種の PU 樹脂溶液は、離型紙 (味の素社製 DNTP:T-FLAT) 上で塗工後乾燥させて、膜厚を 15μm に調整した水分移動特性測定用、50μm に調整したフィルム物性測定用 PU フィルム No.1~5 を作製した。

2-3 PU フィルムの物性

引張試験は、PU フィルム No.1~5 を幅 10mm × 長さ 70mm の短冊状に切り出したものを試料として、20℃、60%RH 下にて卓上型精密万能試験機（島津製作所社製 AGS-X）を用いて行った。チャック間距離は 30mm、試験速度 200mm/min とした。動的粘弾性曲線の測定は、各フィルムを幅 4mm × 長さ 80mm に切り出し、厚みを測定した後、動的粘弾性装置（アイティー計測制御社製 DVA-200）を用いて行った。変形モードを引張、標線間距離を 25mm、昇温速度を 3℃/min、周波数を 1Hz、歪みを 0.1% とし、-100℃ から 200℃ まで昇温して測定した。

2-4 PU フィルムにおける水蒸気透過率測定

温度別の水蒸気分圧に応じた水蒸気透過率は、JIS L 1099 A-1 法（塩化カルシウム法）透湿度に準拠して、測定温度を変更して行い、次いでこの値を測定温度の飽和水蒸気圧で除することで求めた。具体的には、No.1~5 の厚さ 15 μ m に調整した PU フィルムを用いて、恒温・恒湿装置を温度 10、20、30、40℃ でそれぞれ湿度 90%RH に調整し、測定した A-1 透湿度から水蒸気透過率を算出した。

2-5 PU フィルムの B-1 透湿度測定

B-1 透湿度の測定は、JIS L 1099 B-1 法（酢酸カリウム法）に準拠して、No.3~5 の厚さ 15 μ m に調整した PU フィルムを用いて行った。恒温水槽の温度は、規定された 23℃ に 13℃、33℃ を追加した 3 水準とし、B-1 透湿度を測定した。

2-6 PU フィルムの結露値・吸水値測定

結露値の測定は、No.1、2、4、5 の厚さ 15 μ m に調整した PU フィルムを使用した。試験片は一边が 120mm の正方形で各 3 枚用意し、測定用器具には 500mL 円筒形ガラス容器（内径：60mm）の外側に厚さ約 10mm の発泡スチロールを巻いて保温性能を有したものを使用した。この測定用器具には、40 $\pm$ 1℃ の水を口上端から 20mm まで

（容量で 462mL）入れ密封後に、10℃、60%RH、風量 0.8m/s の恒温恒湿器に 1h 放置した際、装置内の水温が 30 $\pm$ 1℃ に保温できるものを使用した。結露値の測定は、この測定用器具の口上端から 20mm まで 30 $\pm$ 1℃ あるいは 40 $\pm$ 1℃ の水を入れ、次いで着装時人体側となるフィルム面を水面に向けて口上端にのせ、周りを留め具で止めた後、10℃、60%RH、風量 0.8m/s の恒温恒湿器に 1h 放置し 2 水準の条件で行った。尚、試験片は、測定前に 10℃、60%RH、風量 0.8m/s の恒温恒湿器に 1h 放置した。結露値・吸水値は以下の式で算出した。

$$\text{結露値 (DC)} = (m_1 - m_2) / (0.03^2 \pi)$$

$$\text{吸水値 (AC)} = (m_2 - m_0) / (0.03^2 \pi)$$

ここで m_0 は実験前のフィルム試片の質量、 m_1 は実験 1h 後のフィルム試片の質量、 m_2 は測定直後にフィルム表面の結露水を濾紙で吸い取り除去した後の質量を示す。

2-7 PU フィルムの水膨潤率測定

水膨潤率測定には、厚さ 50 μ m に調整した No.1~5 の PU フィルムを使用した。各フィルムは 50mm × 50mm にカットし、イオン交換水の入ったシャーレの中に 5℃、10℃、20℃、40℃、60℃、80℃ で 10 分間浸漬させた。各フィルムの面積を算出後、乾燥状態でのフィルム面積を基にして各温度の水に対する面積膨潤率を算出した。

3. 結果及び考察

3-1 PU フィルムのフィルム物性値と T_g

Table 3 に引張り試験で得られた PU フィルム No.1~5 のフィルム物性値と T_g を示す。ポリオール成分の比較において、PEG 使用比率が 0.3~0.4mol と、0.5mol 使用の No.3、4、5 に比べて 0.1~0.2mol 少ない No.1、2 においては、100%MD が 5MPa 前後、抗張力が 64MPa 前後と No.3、4、5 に比べて高い値を取り、伸度においては 600% 程度と No.2、3、4 の 900% 前後に対して低い値を示した。この PU フィルムの PEG 使用比率に応じた傾向は、過去の報告⁴⁾と同様に、PEG に存

在するエーテル酸素が結晶部分の水素結合濃度を低下させ、その結果、結晶構造が小さくなり分子鎖拘束性が低くなった結果と考えられた。一方、PU フィルム No.1~5 の T_g は、PEG に併用して使用したポリオールである PCD の組成に支配され、1,6HD-PCD を使用した No.1、2、3 では $-10 \sim -20^\circ\text{C}$ の範囲となり、1,6HD/ISB-PCD を使用した No.4、5 では $0.1 \sim 4.1^\circ\text{C}$ の範囲となった。さらに No.4、5 の比較においては、鎖延長剤を 1,4BD から、より短鎖な EG に置き換えた No.5 の方が高値を示し、結晶部分における水素結合濃度の高まった可能性が考えられた。

Table 3 Physical properties of polyurethanes.

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
Film properties	10%MD (MPa)	1.44	1.84	0.56	0.31
	100%MD (MPa)	4.68	5.81	2.07	1.27
	Tensile strength (MPa)	63.6	64.7	57.8	34.3
	Elongation (%)	620	570	960	850
T_g ($^\circ\text{C}$)	-14.8	-9.8	-18.0	0.1	4.1

3-2 PU フィルムにおける水蒸気透過率

PU フィルムの水蒸気分圧別の水蒸気透過率を Fig.1 に示す。まず、ポリオール成分として PEG と 1,6HD-PCD で構成した No.1~3 では、水蒸気分圧の上昇に対する水蒸気透過率は、ほぼ一定値を示した。その中では、PEG 比率が最も高い No.3 から No.1、No.2 の順に水蒸気透過率は低下傾向を示し、この違いは PU フィルム中の PEG 比率に起因するものとして判断できた。次に、PEG と 1,6HD/ISB-PCD で構成した No.4、5 では、共に水蒸気分圧の上昇に対して $30 \sim 40\text{hPa}$ 付近に変曲点が確認でき、その前後で水蒸気透過率が No.2 から No.1 のレベルに大きく上昇する傾向を確認できた。この変化は、 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 前後に T_g を有する No.4、5 の PU フィルムが、それぞれに固有の T_g でガラス状態からゴム状態に変わった直後に水蒸気透過率が上昇するのではなく、 T_g に約 30°C を加えた温度近傍で、水蒸気透過率に変化を生じさせていると考えることができた。また PEG 比率が同等の No.3、4 の比較においては、1,6HD/ISB-PCD よりも 1,6HD-PCD で構成した

No.3 の方が水蒸気透過率は高くなる傾向を示し、PU フィルム非晶部分における分子運動が使用ポリオールにより変化して、大きくなっていることが示唆された。さらに No.4、5 の比較においては、鎖延長剤を 1,4BD からより短鎖な EG に置き換えた No.5 の方が、僅かではあるが水蒸気透過率において低い値を示した。この傾向は EG により結晶部分における水素結合濃度が高まった結果と考えられ、非晶部分における分子運動がこれにより抑制された可能性が考えられた。

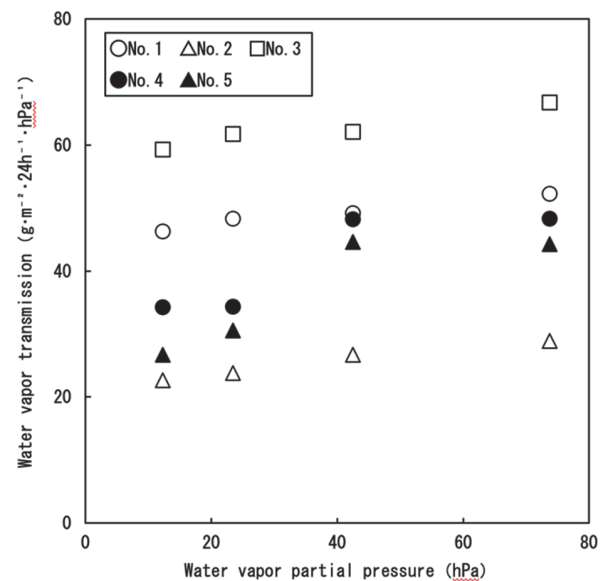


Fig. 1 Water vapor transmission coefficient relative to the water vapor partial pressure calculated using the A-1 method for moisture permeability.

3-3 PU フィルムにおける B-1 透湿度

PU フィルムの温度別の B-1 透湿度を Fig.2 に示す。

B-1 透湿度は、No.1~5 の PU フィルムの中で最も水蒸気透過率の高かった No.3 と、水蒸気分圧の変化に対して変曲点を発現した No.4、5 を使用して測定した。その結果、全ての PU フィルムの B-1 透湿度は、測定温度の上昇に応じて上昇傾向を示した。さらにその傾向は、No.3 を基準にして No.4、5 の温度上昇に対する B-1 透湿度変化で考察すると、測定温度 23°C まではほぼ同様であった No.3、4、5 の B-1 透湿度変化が、測定温度 33°C においては、No.4、5 の方が No.3 よりも高い値を取ることを確認できた。これは、前

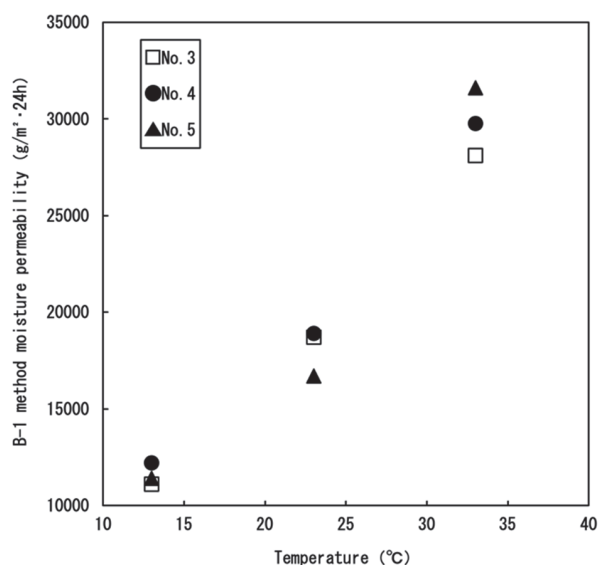


Fig. 2 Relationship between the measured temperature and moisture permeability of the PU films were determined using the B-1 method.

述の PU フィルムにおける水蒸気分圧別の水蒸気透過率変化と同様の傾向と考えることができた。

3-4 PU フィルムにおける結露値・吸水値

PU フィルムの 30、40℃ の 2 水準で求めた結露値と吸水値を Table 4 に示す。結露値と吸水値の測定には、先の水蒸気透過率測定で水蒸気分圧の変化に対して変曲点を発現した No.4、5 と、その上限と下限の値に近似し、水蒸気分圧の変化に対してほぼ一定値を示した No.1、2 を含めた計 4 点の PU フィルムを使用して行った。その結果、下限で一定値を示した No.2 では、結露値測定において 30、40℃ のいずれにおいても結露した状態が目視でも確認でき、測定値は 40℃ で 44.02 と最大値を示した。一方、上限で一定値を示した No.1 では結露値は 0~1g/m² の範囲と全てで良好であり、*T_g* に約 30℃ を加えた 30~40℃ に変曲点を確認した No.4、5 フィルムにおいても、30、

Table 4 Water absorption and dew condensation of PU films.

Temperature (°C)	Water absorption (g/m ² ·h)		Dew condensation (g/m ² ·h)	
	30	40	30	40
No. 1	0	0	0	0.40
No. 2	0	0	0.35	44.02
No. 4	0	0	0	0.32
No. 5	0	0.57	0	0

40℃ において測定した結露値においては、No.1 と同様に良好な傾向を示した。

3-5 PU フィルムの水膨潤率

PU フィルムの各温度における水膨潤率測定結果を Fig.3 に示す。使用ポリオールに平均分子量 2000 の PEG を用いた No.1~5 の親水性 PU フィルムは、全て水膨潤性を示した。また水膨潤率の傾向は、測定温度に対して大きく右下がりとなり、高温での水膨潤性は低温よりも低くなる傾向を示した。これは、PEG を親水基としたノニオン系界面活性剤が曇点を有することと同様に考えられた。すなわち PU フィルム中において、PEG と 4,4' ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) からなる非晶部分に配位した水分子が、温度上昇に応じて、非晶部における分子間のミクロブラウン運動を激しくした PU フィルムから排出される傾向である。言い換えれば、水和水の脱水和現象を示したと考えられた。一方で、*T_g* を 0~5℃ に有する No.4、5 フィルムにおいては、*T_g* をマイナス領域に有する No.1~3 フィルムとは異なり、*T_g* 近傍の 0~20℃ の範囲では、水膨潤率が一定値を示す傾向を確認できた。この傾向は、No.4、5 フィルムが *T_g* 近傍の低温においてガラス状態もしくはガラス状態に近い状態となり、PEG と MDI からなる非晶部分の動きが制約され、水分

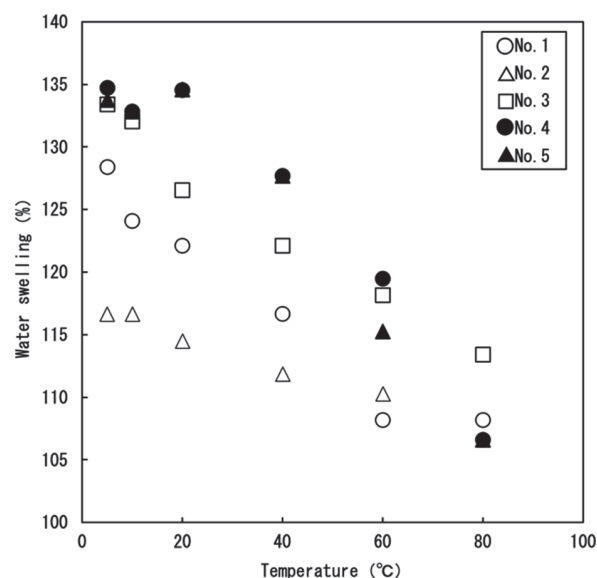


Fig. 3 Swelling rate as a function of water temperature for PU films.

子の配位現象が抑えられたことによると判断できた。

- 4) 柴谷末秋、土橋英訓、鈴木庸介、石原英昭、榎本雅穂、葭原法、古谷哲郎；ポリウレタンフィルムの構造と透湿性、繊維誌、58(9)、T115-T122 (2005)

4. 結 言

本研究では、PEG と ISB を併用した 1,6HD/ISB-PCD を用い 0~5℃ に T_g を調整した PU フィルムを使用して、水分移動特性と水膨潤性との関係について検討した。PEG を用い、ISB で T_g を変更した親水性 PU フィルムでは、設定した T_g に約 30℃ を加えた温度近傍で水蒸気透過率に変化が生じることが分かり、この傾向は B-1 透湿度、結露値測定においても同様に確認できた。今回の研究に用いた親水性 PU フィルムは、透湿度の絶対値が低く基礎研究の領域であり、すぐに透湿防水布帛として実用化できるものではないが、 T_g を調整することによって、透湿防水布帛とした際、着用時の衣服内温度によって水蒸気透過率を変化させることができる可能性を見いだすことができた。さらに、最近の市場での問題として、透湿防水布帛に使用する撥水剤の PFAS が使用制限された場合、ウェアのアウトター側表面のはっ水性能が低くなり、インナー側に使用された PEG を用いた親水性 PU フィルムにまで雨水など外部環境からの水が浸入し、PU フィルムが水膨潤してトラブルとなることがある。この点に関しては、PU フィルムの T_g を 0~5℃ に調整することで、親水性 PU フィルムの水膨潤性が大きくなる低温時に、これを一定値に固定することができたことから、これらを改善できる可能性を見いだすことができた。

参考文献

- 1) 榎本雅穂、村岡雍一郎；ポリウレタンでコーティングされたナイロン布帛における水蒸気透過性、Journal of Textile Engineering、50(2)、57-62 (2008)
- 2) AITOZ Corporation；ディアプレックス <https://www.aitoz.co.jp/item/diaplex/> (2022)、(参照 2022, 12,19)
- 3) 野口巴菜、望月優菜；ガラス転移温度を変更したポリウレタン樹脂による水蒸気透過率変化、令和 4 年度生活造形学科卒業研究、京都女子大学 (2023)