●特集 膜の構造制御と機能

延伸法によるPTFE膜の構造制御と機能

谷垣昌敬¹⁾・奥田泰弘²⁾

1) 京都大学工学研究科化学工学専攻 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

2) 住友電気工業株式会社大阪研究所新化学研究部 〒554-0024 大阪市此花区島屋1-1-3

Structure control and function of PTFE membranes by stretching method

Masataka Tanigaki¹⁾ and Yasuhiro Okuda²⁾

1) Department of Chemical Engineering, Kyoto University, Honmachi, Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

2) Osaka R&D Laboratories, Sumitomo Electric Industries, LTD, 1-1-3 Shimaya, Konohana-ku, Osaka 554-0024, Japan

Present status of the porous membranes produced by the stretching methods was summarized. Following the general description of the stretching method, the structure, function, application and the direction of future development for the porous PTFE membranes were described. Recent studies of the mechanism of structure formation by uniaxially and biaxially stretched membranes and the effect of heat treatment were explained.

Key words: porous membrane/polytetrafluoroethylene/PTFE/stretching method/structure/function/application

1. 緒言

高分子材料を多孔質化する方法として、相分離法、抽出法、電子線照射・エッチング法、ポリマー粒子融着法、延伸法などが知られている^{1,2)}。延伸法では孔径約0.1~10 μ mの多孔質膜が得られ、高気孔率、高強度といった特徴を活かして精密濾過膜や電気電子材料、医療用材料、電池隔膜等の広範な分野で用いられている。本稿では、延伸法による多孔質膜に用いられる素材と製法、物性と用途、およびポリ四フッ化エチレンの延伸多孔質化メカニズムの最近の研究について解説する。

伸することによって多孔質化される。このため材料としては結晶性高分子であるポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)³⁻⁵⁾、ポリ-4-メチルペンテン-1などのポリオレフィン⁶⁾や、フッ素樹脂であるポリ四フッ化エチレン (PTFE) 等が用いられる⁷⁾。

PEやPPなど溶融結晶性高分子材料の多孔質膜の製造プロセスをFig.1に示す。溶融押出後に高いドラフト比で巻取ることによって、分子鎖が巻取り軸方向に高度に配向した結晶構造が得られる。この構造は、巻取り軸と垂直方向に配列したラメラと呼ばれる結晶部分と、配列が乱れた非晶

2. 素材と製法

延伸法では結晶性高分子を融点以下の温度で延

Fig. 1 Manufacturing process of porous PE membranes.

Fig. 2 Schematic illustration of porous PTFE manufacturing process.

部分とから構成されることが明らかにされている⁸⁾。こうして配向結晶化させた後に、結晶が融解しないように融点以下の温度で延伸すると、構造的に弱い非晶部分の分子がラメラの間で引き伸ばされながらフィブリルとなり、微細孔が形成されると考えられている⁹⁾。

このように熔融押出後の配向結晶化によって積層ラメラ構造を形成させるPE、PP等の結晶性高分子に対して、フッ素樹脂であるPTFEの場合、乳化重合によるラテックス粒子自体が重合結晶化のために80%以上の高結晶化構造を有しており¹⁰⁾、この結晶構造は顕微鏡観察等によってECC (Extended Chain Crystal) 構造からなるラメラが折り畳まれた構造であることが明らかにされている^{11, 12)}。この粒子に剪断力を与えると容易にフィブリル (fibril) 化するが、このフィブリルは熔融後に配向結晶化させたPEやPPと同様にPTFEのラメラが引き伸ばされて形成するものと考えられている。PTFEの場合にはフッ素原子の影響でPEやPPよりも分子間力が弱いので、フィブリル形成がより容易に生じる。

Fig. 3 SEM photograph of porous PTFE membranes.

このようにPTFEの場合は熔融押出／配向結晶化プロセスを施す必要がなく、高度に結晶化した乳化重合粒子を圧縮成形し、融点以下の温度で延伸することにより容易にフィブリル化した多孔質体を得ることができる。PTFE多孔質膜の具体的な製法については3節で、多孔質化機構の詳細については4節で解説する。

3. PTFE 多孔質膜

3.1 PTFE 多孔質膜の構造と機能

PTFE多孔質膜の具体的な製法をFig.2に示す。原材料として乳化重合したPTFEファインパウダーを用い、1) 潤滑性付与のための成型助剤の混合、2) ペースト押出シリンダ形状への予備圧縮成型、3) ペースト押出成形、4) ロール圧延 (シートの場合)、5) 融点以下での延伸による多孔質化 (一軸または二軸)、6) 融点温度以上での焼結、のプロセスを経て多孔質膜が作製される。

Fig.3に示すように、PTFE多孔質膜はPTFE樹脂の凝集体である結節 (node) 部分と、これを連結するフィブリル (fibril) の部分から構成され、フィブリルとフィブリルの間隙が孔を形成する。一軸延伸膜では繊維が延伸軸方向に配向した多孔質構造が、二軸延伸膜では多方向に配向した構造が得られる。

多孔質膜の孔径、孔形状とその分布、気孔率 (孔部分の体積比率) は、延伸軸方向 (一軸また

Table.1 Typical characteristics of uniaxially stretched porous PTFE membranes⁹⁾.

Type	Pore Diameter (μm)	Thickness (μm)	Bubbling Point(IPA) (kPa)	Permeability (IPA)* (ml/min/cm ²)
FP-010	0.1	60	140	5
FP-022	0.22	60	100	10
FP-045	0.45	60	70	20
FP-100	1	100	30	60
FP-500	5	100	10	200

※Pressure gap 93.1kPa

Table. 2 Typical characteristics of biaxially stretched porous PTFE membranes⁹⁾

Type	Pore Diameter (μm)	Thickness (μm)	Bubbling Point(IPA) (kPa)	Permeability (IPA)* (ml/min/cm ²)
WP-010-80	0.1	80	180	10
WP-020-80	0.2	80	120	20
WP-045-80	0.5	80	70	40
WP-100-100	1	100	40	160
WP-500-100	5	100	20	320

は二軸), 延伸温度, 延伸倍率の他, 押出/圧延時の圧力, PTFEの分子量, 粒径などに大きく影響される. 従ってこれらの条件の制御により多孔質膜の構造や物性の精密な制御が可能である. 多孔質化の機構については4節で解説する.

Table 1及び2にPTFE多孔質膜の代表的な物性を記す^{9, 10)}. 液体透過量の指標としてIPA (イソプロピルアルコール) 透過量が用いられ, 二軸延伸膜(住友電工ポアフロンWPまたはHPシリーズ)では一軸延伸膜(同FPシリーズ)と比較して高透過量が得られる. またFig.4からは, 気体透過量についても液体透過量と同様に二軸延伸膜の方が高いことがわかる.

3.2 PTFE多孔質膜の用途

PTFEは耐薬品性, 耐熱性, 電気絶縁性に優れる他, 撥水性, 非粘着性, 低摩擦抵抗, 生体適合性, 低誘電率といった特徴を有する. これらを活かしてPTFE多孔質膜は, 精密濾過, 気体溶解, 電気電子材料, 医療用材料, 電池隔膜などの分野で用いられている.

(1) 精密濾過分野

Fig. 4 Dependence of pore diameter on air permeability.

Table.3に精密濾過/通気性隔膜分野における用途例をまとめた. 耐薬品性, 溶出物が無い等のPTFEの特徴は半導体製造工程で使用する酸・アルカリ洗浄廃液の濾過, 医薬・食品分野での菌体濾過用途等において特に有用である. また医薬・食品分野ではタンパク質など水溶液系の処理が多いため, PTFE表面を親水化処理した膜も開発, 市販されている¹¹⁾.

チューブ形状の延伸PTFEは, 複数本を束ねて末端部を樹脂封止したモジュール形状で用いられる. 近年, 末端部封止材料を従来のエポキシ樹脂から耐薬品性に優れるフッ素樹脂に改良した全フッ素モジュールが開発, 市販されている⁹⁾. この全フッ素モジュールは硫酸や水酸化ナトリウムなど強酸・強アルカリ廃液濾過の他, 近年半導体製造プロセス等の洗浄液として注目されているオゾン水の製造に用いられる (Fig.5). オゾンガスが延伸PTFE多孔質膜を透過してチューブ内を流れる超純水に溶解することによりオゾン水が生成

Table. 3 Application of porous PTFE membranes
—Microfiltration and gas permeation—

Function	Industrial Field	Application	End use
Microfiltration	Pharmaceutical	Aminoacids, Enzymes	Medicine, Brewage, Food
	Food	Microorganisms	
	General	Drainage (Recovery)	Industrial component
Gas permeation	Semiconductor	Chemicals (Recovery)	Wafer, Device, LCD, HDD
	Electronic device	Water-ozonization	

Fig. 5 Porous PTFE membrane tube module for water-ozonization.

する．PTFEは撥水性であるため，孔径を最適化することにより内部の水が外側に漏出しない⁹⁾．

(2) 電気電子材料

PTFEは優れた絶縁材料であるだけでなく，誘電率が2.1（室温，100kHz）と高分子材料の中で最も低く⁷⁾，多孔質化によってさらに低誘電率化される．このためPTFE多孔質膜は同軸ケーブルなどの絶縁材料や高周波部品材料として実用化されている．

(3) 医療用材料

PTFEは素材自体からの溶出物や生体内分解劣化がなく生体適合性に優れた材料である．多孔質化すると，生体埋入後に周囲の生体組織が多孔質の孔内に侵入して一体化するなど，生体との親和性が向上する．このためPTFE多孔質膜は人工血管^{16, 17)}，人工硬膜，人工靱帯などの生体埋入材料として製品化されている．

(4) その他

リチウムイオン電池などの電池の隔膜には，電気絶縁性，耐薬品性と高いイオン伝導性が求められる．そこで高気孔率の延伸PTFE多孔質膜の孔内にイオン交換樹脂を充填した複合膜が電池隔膜として開発されている．

この他，PTFEの高い耐熱性や耐薬品性と多孔質化による柔軟性を活かして，ガスケット，シール材，断熱被覆材等にも広く適用されている．

Dependences of L_f , W_f and N_c on stretching rate.
 $\bar{M}_n = 5.0 \times 10^6$, $T_s = 100^\circ\text{C}$, $R_s = 200\%$.

Fig. 6 Dependence of L_f , W_f and N_c on stretching rate.
 $\bar{M}_n = 5.0 \times 10^6$, $T_s = 100^\circ\text{C}$, $R_s = 200\%$.

3.3 今後の開発動向

近年のエレクトロニクスやバイオ技術の進展に伴い，精密濾過膜にはより一層の1) 高性能化，2) 高精度化，及び3) 微小孔径化が求められている．このうち高性能化に関しては，より高流量で目詰まりしにくい膜，すなわち高気孔率で膜厚の薄い多孔質膜の開発が望まれている．高精度化に関しては，分離特性を向上するために，より孔径分布の狭い多孔質膜の開発が望まれている．また近年半導体プロセスの微細加工におけるピッチは $0.18\mu\text{m}$ と急速に高集積化しており，洗浄液や薬剤の純度に対する要求が高くなってきている．これに対応して精密濾過膜には従来の最小孔径である $0.1\mu\text{m}$ 以下の微小孔径の多孔質膜の開発が望まれている．このように精密濾過用途においては，1) 高気孔率化，2) 薄膜化，3) 孔径均一化，4) 微小孔径化，が求められており，これらの技術開発は精密濾過分野以外の用途においても有用である．このうち微小孔径化の最近の研究例について4節で解説する．

4. 多孔構造形成機構

4.1 一軸延伸における構造形成¹⁸⁾

PTFE多孔質膜の延伸操作は常温でも可能であり，一軸延伸での特色はnodeとfibril部が規則的なパターンを持つことである．その周期は使用するPTFEの分子量，処理温度および延伸速度に依存

Fig. 7 High resolution SEM images. $\bar{M}_n=5.0 \times 10^6$, $T_s=100^\circ\text{C}$, $r_s=4.63\%/s$, $R_s=200\%$.

するので、製造過程における孔径制御が可能である。Fig.6に延伸速度 r_s [%/s]のnodeの平均幅 W_n 、fibrilの平均長 L_f および延伸前のシート1 mmあたりに生じた開裂の数 N_c への影響を示す。 R_s は延伸倍率[%]である。延伸速度を上げると細かい開裂が数多く生成していることが分かる。分子量の大きいものを使うと周期は小さくなり、温度を上げると大きくなる。延伸倍率を変えると、fibril部の長さのみが比例的に長くなる。

Fig.7にPTFEファインパウダー、押し出し後、ロール圧延後および延伸膜のサンプルの高倍率SEM写真を示す。延伸膜の写真はnodeとfibril部の境界領域の構造を示すものであり、左半分が一次粒子の凝集部分 (node) であり、右半分がfibril部

である。PTFE粒子 ($0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$) 自体は各工程での操作を経た後も殆ど変化せず、当初のファインパウダーの形態を保持している。原料パウダーで既にある程度存在している粒子間の糸状構造が、圧延操作により急激に増加し、圧延方向に高度に配向している。延伸によってファインパウダーから引き出された糸状構造が数多く束なってfibrilを形成している。

延伸時の応力は初期に直線的に上昇し、一定値となる。この定常応力をアレニウスプロットすると直線関係が得られる。活性化エネルギーは11.3 kJ/molで、常温での熱エネルギーの数倍程度の値であり、延伸によるfibril形成の際のエネルギー障壁は非常に低い。弱い物理的な力によってラメラ

Fig. 8 SEM image of PTFE porous membranes prepared by uniaxially and biaxially stretching.

状に折り畳まれたPTFEの結晶構造^{11, 12)}が容易に引き出されてfibrilを形成すると考えられる。

4.2 二軸延伸における構造形成¹⁹⁾

工業的に使用される多孔質膜は二軸延伸によるものが多い。これは二軸延伸によって空隙率の増加が実現され、分離性能の向上が得られるからである。Fig.2に示した工業的方法では長さ方向の延伸（圧延方向）の後で、横方向の延伸（圧延方向に直角）が行われる。

Fig.8に一軸延伸膜とその後二軸延伸を行った膜のSEM写真を示すが、二軸延伸ではnodeの分裂が起こっていることが分かる。糸状構造は一軸延伸方向（図の横方向）には発達しているが、二軸

Fig. 9 Dependence of F_M on temperature of heat treatment. Heat treatment time = 2 min.

Fig. 10 Dependence of the average number pore of stretched membrane through heat treatment for 3 minutes 30 seconds on stretching ratio. $T_s=100^\circ\text{C}$.

延伸方向（縦方向）には発達しておらず、分裂したnode間にfibrilはない。一軸延伸でできたfibrilがnodeの分裂によって傾斜している。この傾斜角は30～40度が最大であり、角度がそれ以上になると新しいnodeの分裂が起こっている。二軸延伸倍率が大きくなると巨視的な開裂がみられる。この直前の最大二軸延伸倍率は一軸目の延伸倍率と直線的な相関関係がある。また、二軸延伸によって形成されるパターンは二軸目延伸速度にはよらない。

4.3 熱処理における多孔構造固定¹⁵⁾

延伸工程の後の熱処理は延伸によって形成された多孔構造を固定する目的で行われる。効果的な熱処理によって、膜の収縮に伴う多孔構造の消失を防ぎ、さらに膜の機械的強度を向上させることが可能になる。

膜の収縮率は熱処理温度の上昇に伴って徐々に減少するが、ある温度（約320℃）でステップ状の減少が起こる。また、熱処理後の再延伸の際の最大引張り張力 F_M もこの温度で急激に上昇する（Fig.9）。この温度は示差熱分析において観測される融点での吸熱ピークが始まる温度と一致している。すなわち、延伸によって引き出されたfibrilが可逆的に元の粒子状に戻ろうとする変化を部分的な溶融が止める働きをしている。処理温度をさらに上げると、形成された多孔構造は変化して構造全体が大きくなってしまいうので、望ましくない。

3.4 多孔構造微細化の試み²¹⁾

以上で明らかになったように、PTFE膜の多孔構造は結晶がラメラ状に折り畳まれたファインパウダーからのfibril形成が中心的な働きをしている。この構造そのものを延伸前の熱処理で変化させる試みがなされた。先程の吸熱ピークが始まる温度より少し高い325℃での熱処理を施した圧延膜は熱処理時間が3分程度以上では異なる形状の結晶形態（木葉構造）となり、この膜を延伸すると細かい多孔構造が得られた。興味深いのは、この膜は延伸倍率を上げると孔が大きくなるのではなく、新たな孔が形成され、孔の数が直線的に増加することである（Fig.10参照）。従って、細孔を微細化して、しかも高空隙率の膜を得ることが可能である。

5. 結言

本稿では、延伸法による多孔質膜、特にPTFE多孔質膜について、製法、構造と機能、用途、多孔質構造形成機構について解説した。

文 献

- 1) 木村尚史他編、膜学実験シリーズⅢ人工膜編、共立出版（1993）
- 2) 多孔質体の性質と応用技術、基礎編 第二章 フジテクノシステム（1999）
- 3) USP3801404
- 4) T. Sarada et al., *J. Membrane Sci.*, **15**, 97 (1983)
- 5) R.T.Chen et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 471 (1994)
- 6) 穴澤孝典、繊維と工業、**49**, 205 (1993)
- 7) 特公昭42-13560
- 8) 加茂 純、繊維と工業、**49**, 200(1993)
- 9) T. Tagawa et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **18**, 971 (1980)
- 10) 里川孝臣編、フッ素樹脂ハンドブック、日刊工業新聞社(1990)
- 11) F.J. Rahl et al., *J. Polym. Sci.*, Part A-2, **10**, 1337 (1972)
- 12) H.D.Chanzy, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **24**, 557(1986)
- 13) 住友電気工業、住友電気ファインポリマ技術資料
- 14) 原田 章他、住友電気、p.221, No.134 (1989)
- 15) 金澤進一他、住友電気、p.90, No.147 (1995)
- 16) 杉江三郎、田邊達三、人工血管—その進歩と臨床の実際—、南江堂(1973)
- 17) 石丸 新他、日本血管外科学会誌、**2**, 119 (1993)
- 18) T. Kitamura et al., *Polym. Eng. & Sci.*, **39**, 2256 (1999)
- 19) K. Kurumada et al., *J. Memb. Sci.*, **149**, 51(1998)
- 20) T. Kitamura et al., *Polym. Eng. & Sci.*, in press
- 21) T. Kitamura et al., Private communication

（受付 2001年3月29日 掲載決定 4月10日）