

【技術分類】 1 - 1 - 4 有機高分子多孔質体の製造法 / 膜・フィルム / 延伸法

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0

【技術名称】 1 - 1 - 4 - 1 フィラー（炭酸カルシウム）

【技術内容】

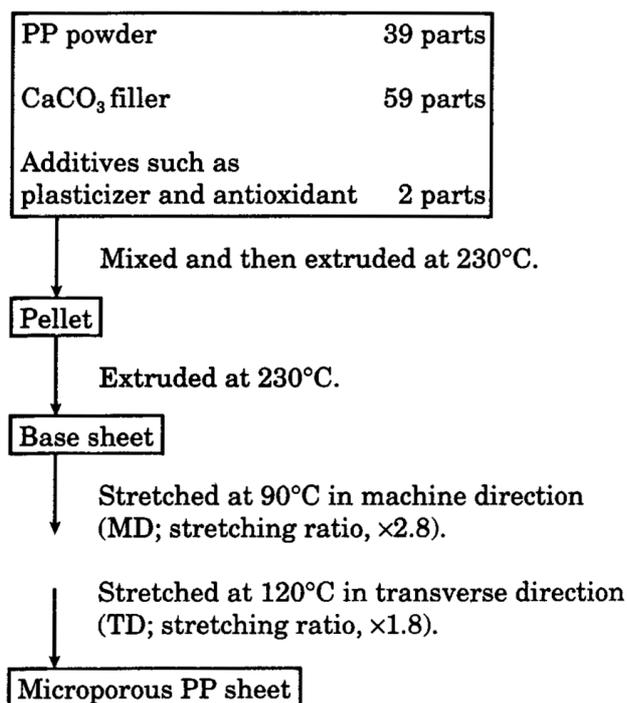
延伸法は、高分子の結晶構造中のラメラ層と非晶質部分を延伸することにより、非晶質部分を引き伸ばしてマイクロフィブリル構造を形成しながら、微細孔を形成する方法である。本例では、炭酸カルシウムをフィラーとして、マイクロ多孔性のポリプロピレンシートを2軸延伸法により製造した。

製造フローを図1に示す。ポリプロピレン(PP)39部、炭酸カルシウム 59部、高分子添加剤（アジピン酸およびポリプロピレングリコール、Mw:2300）および酸化防止剤（2,6-di-t-butyl-4-methylphenol）2部を230で混合し、その後タンデム型の押出機を用いてペレットを成形する。次に1軸押出機につけたフラットダイによりシート化することによりベースシートを得た。その後で、ベースシートを縦（機械）方向に延伸し、次に横方向に延伸した。

フィラーのサイズを変えて得られた2軸延伸フィルムの表面の切片を走査型電子顕微鏡で観察した（図2）。また、得られたフィルムの細孔分布を水銀圧入法により測定した（表1）。

【図】

図1 ミクロ多孔性ポリプロピレンシートの2軸延伸法による製造法



出典：「Structure of Microporous Polypropylene Sheets Containing CaCO₃ Filler.」, 「J Appl Polym Sci VOL.45 NO.9」, 1992年7月25日、NAGO S、NAKAMURA S、MIZUTANI Y著、WILEY発行、1527頁挿入図 Reprinted with permission from WILEY.

図1の説明：ミクロ多孔性ポリプロピレンシートの2軸延伸法による製造フローを示す。

表 1 2 軸延伸法によるミクロ多孔性ポリプロピレンシートの性状

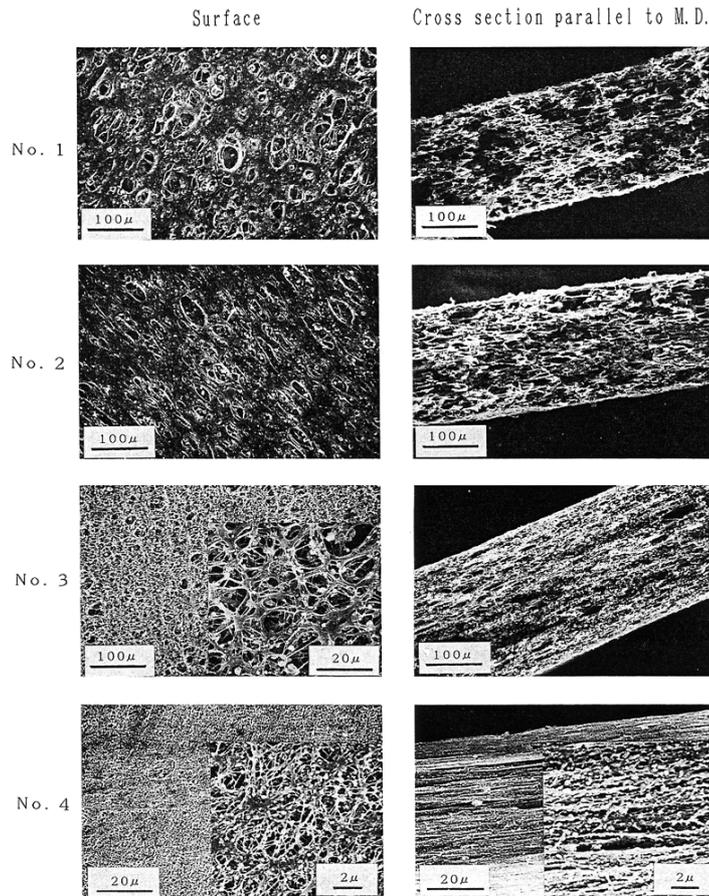
Sample No.	CaCO ₃ Filler			Porosity (ε) (%)	Maximum Pore Size (D _{max}) (μm)
	Mean Particle Size of CaCO ₃ (μm)	Relative Number of Particles*	Thickness (l) (μm)		
1	3.0	1	216	67	3.8
2	1.7	5.5	200	68	2.3
3	0.8	52.8	250	70	1.6
4	0.08	52,800	50	72	0.46

* The weight for a particle of size D_i is described by $4\pi(D_i/2)^3(d/3)$ (d is density). The number of particles, n_i , per constant weight of filler can be obtained by $4\pi(D_1/2)^3(d/3)n_1 = 4\pi(D_2/2)^3(d/3)n_2 = 4\pi(D_3/2)^3(d/3)n_3 = 4\pi(D_4/2)^3(d/3)n_4$. Therefore, the relative number of particles can be calculated by n_2/n_1 , n_3/n_1 , and n_4/n_1 .

出典：「Structure of Microporous Polypropylene Sheets Containing CaCO₃ Filler.」, 「J Appl Polym Sci VOL.45 NO.9」, 1992 年 7 月 25 日、NAGO S、NAKAMURA S、MIZUTANI Y 著、WILEY 発行、1530 頁 Table 1 Properties of the Microporous PP Sheets. Reprinted with permission from WILEY.

表 1 の説明：2 軸延伸法によるミクロ多孔性ポリプロピレンシートの性状ならびに用いた炭酸カルシウムフィラーの性状を示す

図 2 2 軸延伸法によるミクロ多孔性ポリプロピレンシートの電子顕微鏡写真



出典：「Structure of Microporous Polypropylene Sheets Containing CaCO₃ Filler.」, 「J Appl Polym Sci VOL.45 NO.9」, 1992 年 7 月 25 日、NAGO S、NAKAMURA S、MIZUTANI Y 著、WILEY 発行、1531 頁 Figure 5 SEM photographs of biaxially stretched polypropylene microporous sheet. The mean particle size of CaCO₃ filler; No.1, 3 μm; No.2, 1.7 μm; No.3, 0.8 μm; and No.4, 0.08 μm. Reprinted with permission from WILEY.

図 2 の説明：2 軸延伸法によるマイクロ多孔性ポリプロピレンシートの表面および切片方向の電子顕微鏡写真を示す。各々の膜の製造には、No.1：3 μm 、 No.2：1.7 μm 、 No.3：0.8 μm および No.4：0.08 μm の平均粒子径の CaCO_3 フィラーを用いた。

【出典 / 参考資料】

「Structure of Microporous Polypropylene Sheets Containing CaCO_3 Filler.」, 「J Appl Polym Sci VOL.45 NO.9」, 1992 年 7 月 25 日、NAGO S、NAKAMURA S、MIZUTANI Y 著、WILEY 発行、1527 - 1535 頁

【技術分類】 1 - 1 - 4 有機高分子多孔質体の製造法 / 膜・フィルム / 延伸法

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0

【技術名称】 1 - 1 - 4 - 1 フィラー (Vulcasil KS-404)

【技術内容】

延伸法は、高分子の結晶構造中のラメラ層と非晶質部分を延伸することにより、非晶質部分を引き伸ばしてマイクロフィブリル構造を形成しながら、微細孔を形成する方法である。本例では、高密度ポリエチレンにフィラーを混合して、成形することにより精密ろ過膜を製造した。

高密度ポリエチレン(メルトインデックス 3.1g/10min)、フィラー(Vulcasil KS-404, Degussa, F.R.G) およびオイル(OK-1、石油成分 340-500)を混合し押出成形を行った。その後、圧縮成型により 0.4mm 厚のフィルムを得、オイル成分をテトラヒドロフランで抽出した。フィルムを乾燥後、加熱装置内に置いて、熱機械的な部分分解を行った。加温後 15 分で設定温度に到達させ、その温度で 5 分間保持した後に部分分解を生じさせて、ポリエチレンフィルムにクレーズを生じさせた。その後、装置を室温まで冷却して、サンプルフィルムを取り出した。

各種条件(表 1)で製造したフィルムの評価として、0.1MPa の圧力下でエタノールのフラックスを測定した(図 1)。また、フィルムの表面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した(図 2)。

【図】

表 1 高密度ポリエチレンとフィラー、オイルの配合比率

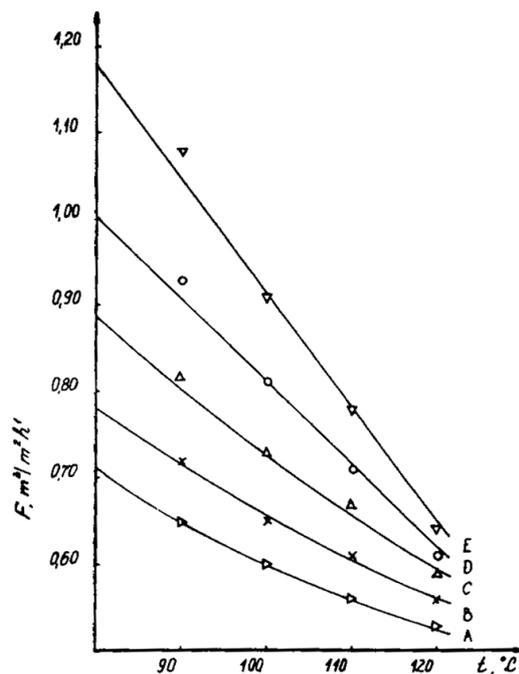
Composition of the different mixtures

Composition	Polyethylene (wt.%)	Vulcasil (wt.%)	Oil (wt.%)
A	35.0	15.0	50.0
B	32.5	17.5	50.0
C	30.0	20.0	50.0
D	27.5	22.5	50.0
E	25.0	25.0	50.0

出典：「Preparation conditions affecting the permeability of polyethylenemicrofiltration membranes.」, 「J Membr Sci VOL.52 NO.1」, 1990 年 8 月 15 日、DIMOV A、ISLAM M A 著、ELSEVIER 発行、110 頁 Table 1 Composition of the different mixtures. Reprinted with permission from ELSEVIER.

表 1 の説明：高密度ポリエチレンとフィラー、オイルの配合比率を示す

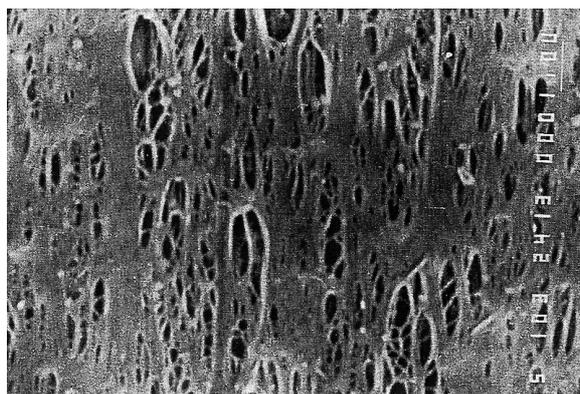
図1 ポリエチレンフィルムの部分熱分解温度条件のフラックスへの影響



出典：「Preparation conditions affecting the permeability of polyethylene microfiltration membranes.」, 「J Membr Sci VOL.52 NO.1」, 1990年8月15日、DIMOV A、ISLAM M A 著、ELSEVIER 発行、112頁 Fig.2 Influence of the temperature of deformation t on the flux F through the polyethylene membranes. Degree of deformation 600%. Reprinted with permission from ELSEVIER.

図1の説明：表1に示す配合比率の組成物から製造したポリエチレンフィルムにおける、部分熱分解温度のエタノールのフラックスへの影響を示す。

図2 ポリエチレンフィルム表面の走査型電子顕微鏡写真



出典：「Preparation conditions affecting the permeability of polyethylene microfiltration membranes.」, 「J Membr Sci VOL.52 NO.1」, 1990年8月15日、DIMOV A、ISLAM M A 著、ELSEVIER 発行、113頁 Fig.3 Scanning electron micrograph of the surface of a polyethylene membrane prepared under the condition described in the text. Reprinted with permission from ELSEVIER.

図2の説明：ポリエチレンフィルム表面の走査型電子顕微鏡写真を示す。膜表面にクレーズによる細孔が形成されている。

【出典 / 参考資料】

「 Preparation conditions affecting the permeability of polyethylene microfiltration membranes.」, 「J Membr Sci VOL.52 NO.1」, 1990年8月15日、DIMOV A、ISLAM M A 著、ELSEVIER 発行、109 - 113 頁

【技術分類】 1 - 1 - 4 有機高分子多孔質体の製造法 / 膜・フィルム / 延伸法

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 0 0

【技術名称】 1 - 1 - 4 - 2 ミクロ結晶構造

【技術内容】

延伸法は、高分子の結晶構造中のラメラ層と非晶質部分を延伸することにより、非晶質部分を引き伸ばしてマイクロフィブリル構造を形成しながら、微細孔を形成する方法である。本例では、延伸法によりポリテトラフルオロエタン（PTFE）の疎水性ミクロ多孔質膜を製造した。

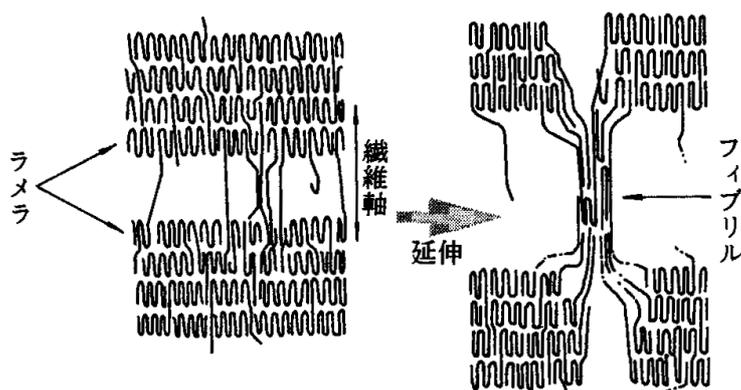
一般的には、延伸により構造的に弱い非晶質部分が引き伸ばされ、一部ラメラの解除も起こり、マイクロフィブリルを形成しながら、ラメラの間に微細孔を形成する。通常のポリマーの場合には、延伸速度、延伸比、および温度などの成型条件により、微細孔の形成過程が異なってくる。

PTFE の場合には、配向結晶化させたフィルムをそのままでは製造出来ないために、ケロシンやナフサを微粉状のポリマーに混ぜて 80 くらいでカレンダーロールで薄く延ばし、加熱してケロシンまたは、ナフサを除く。次いで、延伸により微細孔を形成させて、焼結する。

また、回転速度の異なるロールで引き伸ばしながら微細孔を形成する方法もある。

【図】

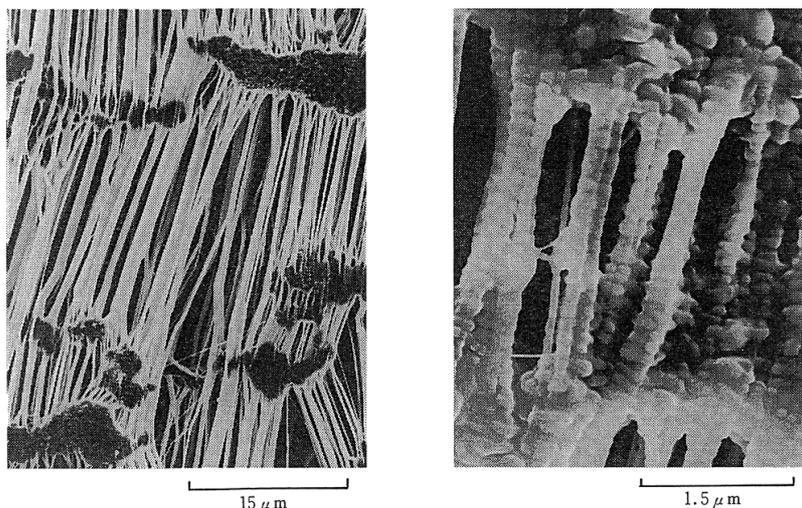
図 1 延伸法による微細孔形成モデル



出典：「延伸法」、「多孔質体の性質とその応用技術」、1999年3月30日、中西幹育、桜井敏久著、フジテクノシステム発行、156頁 図8 延伸法による微細孔形成モデル

図1の説明：延伸法による微細孔形成モデルを示す。延伸により構造的に弱い非晶部が引き伸ばされ、一部ラメラの解除が起こり、マイクロフィブリルを形成しながら、ラメラの間に微細孔を形成する。

図2 延伸法により製膜されたポリテトラフルオロエチレン膜の表面構造



出典：「膜」,「多孔質体の性質とその応用技術」, 1999年3月30日、藤井能成著、フジテクノシステム発行、158頁 写真11 延伸法で製膜したポリテトラフルオロエチレン（住友電気株式会社製フクロポア FP-100）膜の表面構造

図2の説明：延伸法により製膜されたポリテトラフルオロエチレン膜の走査型電子顕微鏡写真を示す。

表1 市販されている PTFE 膜の性状

Membrane designation	Internal diameter (mm)	External diameter (mm)	Volume porosity (%)	Equivalent pore diameter (μm)
TA001	1.0	2.0	50	2.0
TA003	3.0	4.0	50	2.0
TB002	2.0	3.0	70	3.5
TB003	3.0	4.0	70	3.5
P 2/3 0.45	2.0	3.0	50	0.45
P 6/8 0.45	6.0	8.0	50	0.45
P 10/12 0.45	10.0	12.0	50	0.45
P 2/3 1	2.0	3.0	80	1.0
SA	1.7	2.8	68	0.6
SB	1.7	2.8	68	0.8

出典：「Study of microporous membrane structure by image analysis.」,「J Membr Sci VOL.46 NO.1」, 1989年9月、VIVIER H、PONS M-N、PORTALA J-F 著、ELSEVIER 発行、83頁 Table 1 Geometrical characteristics of the membranes. Reprinted with permission from ELSEVIER.

表1の説明：市販されている PTFE 膜の性状を示す。

表中 TA と TB は Gore & Associates 製、他の膜は住友電気製を示す。

【出典 / 参考資料】

「膜」,「多孔質体の性質とその応用技術」, 1999年3月30日、藤井能成著、フジテクノシステム発行、145 - 164 頁

「Study of microporous membrane structure by image analysis.」,「J Membr Sci VOL.46 NO.1」, 1989年9月、VIVIER H、PONS M-N、PORTALA J-F 著、ELSEVIER 発行、81 - 91 頁