

溶剤なしで超高分子量ポリエチレン薄膜／ナノポーラス膜の製造に成功 - リチウムイオン電池セパレーターが安価に製造可能 -

溶媒を用いない超高分子量ポリエチレン薄膜・微多孔膜の製造方法

群大院工 ○上原宏樹・田村拓也、埼大院工 携上将規、群大院工 山延健

[2Pe069]

(Tel: 0277-30-1332)

群馬大学の上原宏樹准教授は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)若手研究グラント(産業技術研究助成事業)の一環として、有機溶剤を使わない製膜法により、ナノメートル・レベルで均一な結晶構造を有する超高分子量ポリエチレン薄膜(無孔膜)およびナノポーラス膜(微多孔膜)の製造に成功した。製膜時に溶融状態でタテ・ヨコ二軸方向に高分子膜を引き延ばす溶融二軸延伸条件を最適化することで、ネットワーク状に高分子結晶が連結したナノ均一構造およびナノ多孔化構造を実現した。無孔膜はハイバリア性や高強度を活かして半導体製造用の保護フィルムとして、また、ナノポーラス膜は孔径が小さく連通性がよいことから、リチウムイオン電池セパレーターや体内埋め込み型グルコースセンサーとしての応用が期待される。

なお、この成果の一部は、3月7日付けドイツ科学雑誌アドバンスド・ファンクショナル・マテリアルズ誌(電子版)に掲載されており、当該誌の中表紙(Inside cover)に選ばれている。

[http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1616-3028/earlyview](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1616-3028/earlyview)

1. 背景

超高分子量ポリエチレン(UHMW-PE)^(※1)はその高い機械強度および優れた生体適合性から、人工関節等の医療材料として用いられているが、溶融粘度が高いなどの理由から膜状に成形することが難しく、焼結したブロック状の躯体からかつら剥きの要領でフィルムを削り出すスカイプ法によって製膜されている。しかしながら、この方法では原理的に100ミクロン程度までの薄肉化が限界である。

一方、UHMW-PE にあらかじめベンゼン・トルエン等の有機溶剤を含浸して溶融粘度を下げた状態で製膜し、後工程でこれら有機溶剤を揮発・除去することによって微多孔膜が製造され、リチウムイオン電池セパレーターとして広く用いられている。しかしながら、これらの有機溶剤は発ガン性物質として知られており、それらを環境中に排出しないための回収処理コストが新興国との価格競争面で障害となっている。

2. 成果の特徴

(1)溶融延伸技術によりナノ均一構造の発現に成功(無孔膜)

本成果は、本研究者らが開発した「溶融延伸技術」^(※2)が基礎となっている。この技術は、UHMW-PE の高い溶融粘度を逆に利用し、溶融状態からの延伸によって製膜するものである。今回は、この溶融延伸技術を拡張し、縦横二軸への延伸とともに、収縮を組み合わせることにより、ナノメートル・レベルで均一な結晶構造を有する UHMW-PE 薄膜(図 1)を製造することに成功した。この製膜技術の特徴は、溶融状態で高分子を十分に引き伸ばしてから縮ませることにより、膜内での高分子の配置や配列を均一化できる点にある。この際、本研究者らが開発した「インプロセス計測技術」^(※3)を活用し、高分子の伸び縮みを最適化することで、膜内での結晶の規則配列化を達成した。

まず、UHMW-PE の薄膜化・高強度化を目指して、溶融二軸延伸による製膜を試みた。その結果、延伸倍率を高めることにより、膜の引張り強度は顕著に向上させることができるもの、高分子が膜表面に並行に配列するために、引き裂き強度が低下し、膜が裂けやすくなることがわかった。そこで、溶融二軸延伸に引き続いて、溶融



図 1. 本技術によって得られた高強度 UHMW-PE 薄膜

状態のまま膜を収縮させたところ、ナノメートル・レベルで均一な結晶がネットワーク状に連結した構造(図2)を膜全体に発現させることができ、引張り強度と引き裂き強度の両方に優れたUHMW-PE薄膜が得られた。また、この薄膜は厚さ500ミクロンの従来品フィルムと同等のガスバリア性能を示した。

(2)ナノ均一構造を活かして、ナノメートル・レベルの開孔を実現(微多孔膜)

このナノ均一構造の特徴は、膜表面だけでなく、膜内部にもネットワーク状に広がっている点にある。そこで、この特徴を活かして、有機溶剤を用いることなく、微多孔膜を製造する技術を開発した。具体的には、このナノ均一構造膜に対して再延伸を行い、結晶のネットワーク間を物理的に剥離させることにより、ナノメートル・レベルの細孔チャネルが膜面のみならず膜内部にも連通したナノポーラス膜を得ることに成功した(図3)。このような連通チャネルの三次元連通構造に起因して、このナノポーラス膜は、従来のリチウムイオン電池セパレーターと比べて細孔径が十分の1程度であるにも関わらず、良好な連通性を示した。



図2. 本技術によって得られた超高分子量ポリエチレン薄膜のナノ均一構造

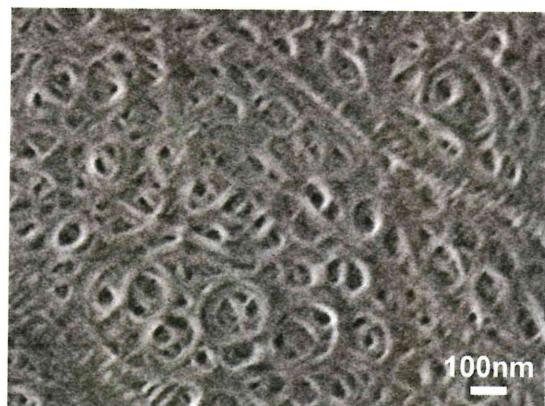


図3. 本技術によって得られた超高分子量ポリエチレンのナノポーラス膜

(3)成果の意義と開発の経緯

従来、高分子のナノ均一構造化は、特定の化学構造で長さの揃ったブロック共重合体などの特殊高分子でのみ可能であったが、今回のように大面積の自立膜の原料高分子としてはコストがかかりすぎる難点がある。これに対して本技術では、製膜過程で高分子を伸び縮みさせることで、UHMW-PEのような低価格(200円/kg)の材料からでもナノ均一構造を有する大面積膜を簡便に製造することができた。また、このナノ均一構造がネットワーク状に連結していることを利用して、有機溶剤を一切用いずにナノポーラス膜を製造することにも成功している。このように成形加工時の高分子の伸び縮みの動きと呼応する成形条件をインプロセス計測によって見出し、これを最適化して製膜を行う本研究者らの技術は、従来の高分子材料開発にブレークスルーをもたらすことが期待される。なお、本成果は、PCT/JP2010/053543(WO 2010/101214)として特許出願されている。

本技術を含む複数のNEDO若手グラン트の成果を基にナノ材料を創製する「群馬大学・ナノ空間プロジェクト」についても、展示会ブース44番で学会期間中、展示しておりますので、ぜひご来場ください。

【用語解説】
※1) 超高分子量ポリエチレン: 分子量が100万g/mol以上のポリエチレンを指し、機械強度、耐摩耗性、耐薬品性に優れる。その微多孔膜はリチウムイオン電池セパレーターとして実用化されている。生体適合性にも優れるため、人工関節等の医療材料としても広く用いられている。

※2) 溶融延伸技術: 超高分子量樹脂等の溶融粘度の高い高分子材料を溶融状態から延伸・分子配列させることで高性能化する技術。

※3) インプロセス計測: 高分子材料の成形加工の工程中で起こっている構造形成と物性発現メカニズムをリアルタイムで計測するシステム。これにより、試行錯誤的に行っていった従来の成形条件の設定を、個別材料に合わせて最適化することが可能。

＜適用分野＞ 印刷フィルム、デバイス用保護フィルム、ガスバリア膜、人工血管、カテーテル、リチウムイオン電池セパレーター、サイズ選択透過膜、水質浄化膜、人工透析膜