

有機／無機・ナノポーラス材料を組み合わせた水質浄化モジュールの開発

群馬大学理工学研究院分子科学部門 上原 宏樹

1. はじめに

現在、排水中の重金属イオンを除去するために、様々な吸着材の利用が試みられている。特に、ゼオライト等の無機ナノポーラス材料は結晶構造内に負に帯電したÅサイズの空隙を有しているため、排水中の重金属イオンを効率的に吸着することができる。この場合、ゼオライト粉末の粒子径が小さくなるほど、単位重さ当たりの吸着速度は高くなるが、ゼオライトが水中に分散するため、これを回収するのに時間がかかってしまい、効率的な水質浄化システムとは言えない。

一方、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は酸やアルカリ等の薬品にも強く、耐薬品性に優れるポリマーであり、これらの特性を利用してメンブレンフィルターやクリーンルーム用ダストフィルターなどの多孔膜の原料として用いられている。しかし、PTFEは熔融粘度が高く、かつ溶媒に溶解しない。そのため、リチウムイオン電池セパレーター用のポリオレフィン製多孔膜の製造工程で行われているような、溶媒を含ませて延伸する膨潤延伸後に溶媒を抽出することによって開孔するといった従来の製膜法は使えない。そこで、溶剤ではなく、可塑剤をPTFEに混合した上で加圧成形し、その成形体を焼成して可塑剤を取り除いたときにできる空隙を細孔とすることで多孔膜が製造されている。したがって、細孔サイズは可塑剤量だけでなくPTFE原料パウダーの粒径にも依存してしまい、所望の細孔サイズを得るには、可塑剤除去の条件や成膜条件を厳密に制御する必要がある。また、このような可塑剤混合/除去条件を工夫しても、パウダー粒子が μm オーダーであるため、原理的に nm オーダーの細孔を得ることは難しい。また、原料パウダー粒子の大きさには分布があるため、得られる細孔サイズにも広く分布ができてしまうという問題がある。実際、市販のメンブレンフィルターは細孔サイズが最小でも $0.5\mu\text{m}$ 程度であり、その分布は広い。

一方、本研究代表者らは、分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレン(UHMW-PE)を製膜し、これを融点以上で二軸延伸/収縮処理したところ、均一な厚さのラメラ構造が面内方向だけでなく、膜厚方向にも広がっている大面積膜(面積 100cm^2 以上)を得ることができた。[1]さらに、これを再延伸してラメラ結晶間を剥離させた結果、直径数十 nm のナノ細孔チャンネルがネットワーク状に広がった細孔連通膜が調製できた。このナノポーラス構造は市販のUHMW-PE多孔膜の細孔サイズの数十分の1である。この製膜法の特徴は、溶剤や可塑剤等の原料ポリマー以外の成分を用いることなく、 nm レベルの細孔構造が得られる点にある。

そこで、本研究では、この製膜法をPTFEに適用し、 nm レベルの細孔構造を有するPTFEナノポーラス膜を成形することを試みた。このナノポーラスPTFE膜をÅサイ

ズの細孔構造を有するゼオライト等の無機ナノポーラス材料と複合化できれば、水質浄化用モジュールを創製できると期待される。

2. 実験

2-1 プレスフィルム作製

試料として、数平均分子量(M_n) = 2.0×10^6 の超高分子量 PTFE パウダーを用いた。融点は 327°C であった。この原料 PTFE パウダーを宇部興産製ポリイミドシート UPILEX-125S に挟み、融点以上である 370°C において、ボールドウィン製真空プレス機を用いて溶融プレス成形を行った。得られたプレスフィルムの融点は 327°C であった。

2-2 溶融延伸膜の作製

作製したプレスフィルムを $40\text{mm} \times 40\text{mm}$ 四方に切り出し、これをアイランド工業製二軸延伸機にセットし、PTFE が完全溶融状態である 370°C において溶融一軸および二軸延伸を行った。

2-3 力学物性測定

得られた二軸延伸膜の力学物性測定は、ORIENTEC 製テンシロン万能試験機 RTC-1325A を使用し行った。各フィルムの破断応力は、初期試料長 12mm 、引張り速度 $20\text{mm}/\text{min}$ で引張り破断させたときの破断直前の最大応力から算出した。

2-4 構造解析

試料フィルムの示差走査熱量計 (DSC) 測定は、PERKIN ELMER 製 PYRIS 1 DSC を用いて、窒素雰囲気下、 $280 \sim 360^\circ\text{C}$ の温度範囲で、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、試料重量約 3mg の条件で行った。なお、標準物質としてスズと鉛を用いて、温度及び熱量の補正を行った。

走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察は、日立製の S-4800 形走査電子顕微鏡を用いて、加速電圧 1kV にて行った。この際、試料を液体窒素中で割ったへき開面を観察した。また、試料のチャージアップとダメージを抑制するために、白金蒸着を行ったものを観察した。

2-5 昇温過程における *in-situ* WAXD 測定

溶融延伸膜の昇温過程における相構造変化を SPring-8 BL40B2 ビームラインにてシンクロトロン放射光源を用いて調査した。この際、延伸物の Through 方向(膜面に対して垂直方向)から X 線を照射し WAXD 像を得た。試料はワッシャー内にポリイミドで封入した。これら測定試料を、SPring-8 ビームラインに付設した昇温炉体中で 250°C から 360°C まで $2^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱した。この過程における広角 X 線散乱

(WAXD)像を浜松ホトニクス製フラットパネルセンサーC9728DK-10 で連続的に取り込むことで、これら熔融延伸物の昇温過程における構造変化を *in-situ* 測定した。また、測定試料は配向を有しているため、フラットパネルセンサーは赤道方向と子午線方向の反射を反映できるよう、 45° 斜め方向にセットした。シンクロトン放射光の波長は 1.00 \AA 、露光時間 1 s 、カメラ長は 46.9 mm であった。

3. 結果と考察

3-1 熔融延伸による構造変化

成形したプレスフィルムを用いて、一軸方向に延伸する熔融一軸延伸と、二軸方向に延伸する熔融二軸延伸を試みた。なお、熔融一軸延伸は大面積を得るために、幅拘束して行った。熔融延伸温度(T_d)は、過去の研究 [2,3] と同じ $T_d (=370^\circ\text{C})$ とした。まず最初に、最大熔融延伸倍率を検討した。熔融一軸延伸では、装置の限界が $DR=4.0$ であったため、最大延伸倍率を $DR=4.0$ とした。また熔融二軸延伸膜の最大延伸倍率は、 $DR=2.4 \times 2.4$ であった。Fig.1 に、各 DR まで熔融延伸した熔融一軸延伸膜および熔融二軸延伸膜の写真を示す。熔融一軸延伸膜 $DR=2.0$ 及び熔融二軸延伸膜 $DR=1.5 \times 1.5$ では、それぞれネッキングが残っていることが分かった。したがって、以降の操作では、熔融一軸延伸で $DR=3.0$ 以上、熔融二軸延伸は $DR=2.0 \times 2.0$ 以上のものを用いた。

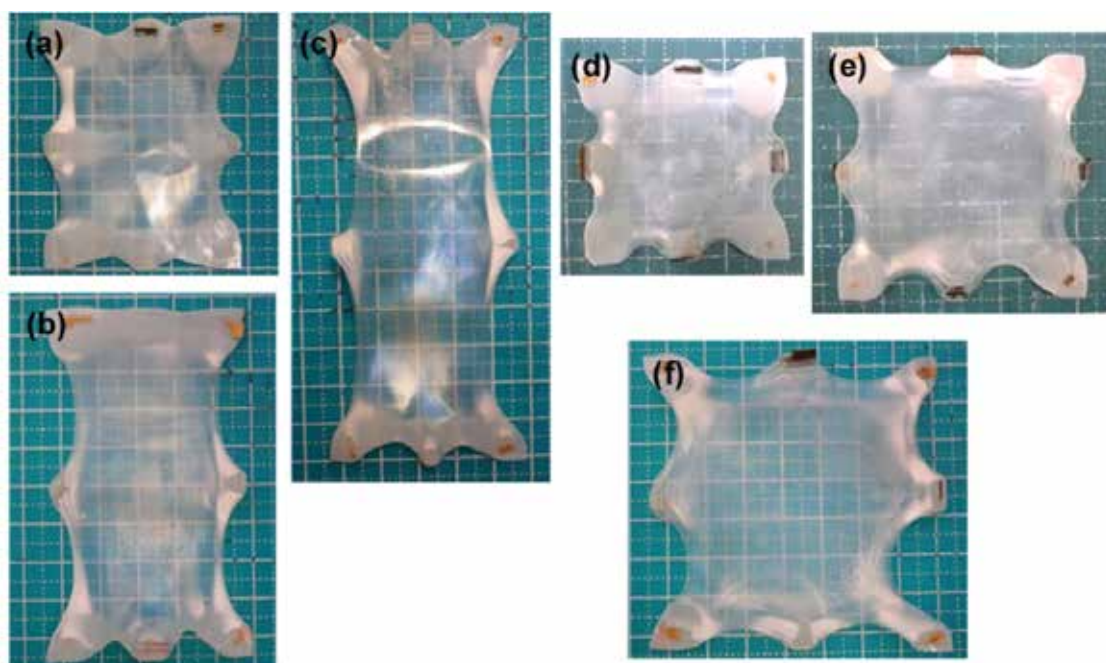


Fig.1 Sample photographs for the membranes uniaxially melt-drawn with maintaining the membrane width to various draw ratios (DR) and biaxially melt-drawn to various DR s. Draw was made at 370°C
(a) $DR=2.0$; (b) $DR=3.0$; (c) $DR=4.0$; (d) $DR=1.5 \times 1.5$; (e) $DR=2.0 \times 2.0$; (f) $DR=2.4 \times 2.4$)

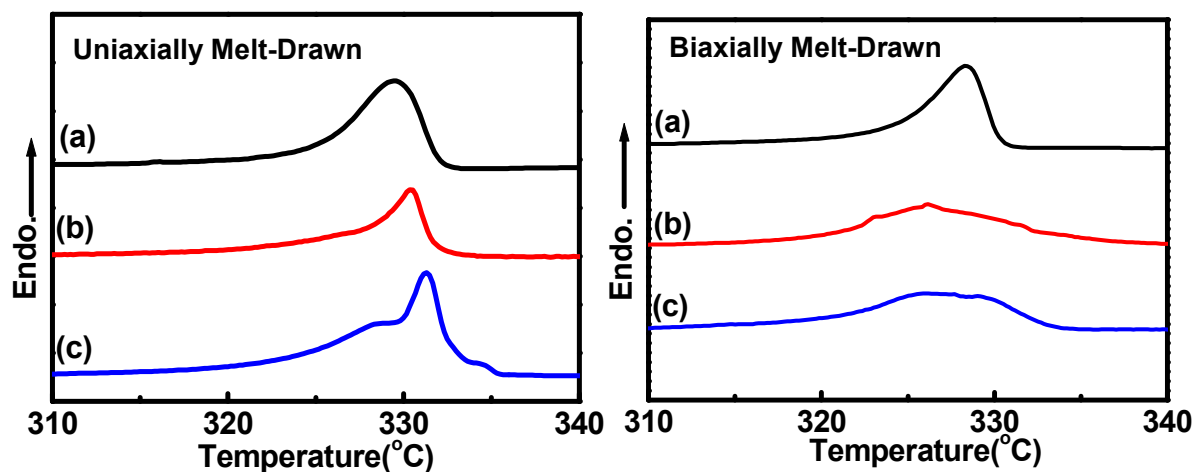


Fig.2. DSC melting thermograms recorded for the membranes uniaxially (left) and biaxially melt-drawn at 370°C (right). The heating rate was 10°C/min ((a) Initial molded film; (b) DR 3.0 (left) and $DR= 2.0 \times 2.0$ (right); (c) DR 4.0 (left) and $DR= 2.4 \times 2.4$ (right))

次に、これら溶融延伸膜の DSC 測定を行い、その融解挙動を比較した。プレスフィルム(Fig.2(a))では、融解ピークが 327°C 付近に見られている。これは折り畳み鎖結晶の融解に対応している。これに対して、溶融一軸延伸膜(Fig.2 左(b,c))では、331°C 付近にも融解ピークが見られている。さらに延伸倍率が増加するにしたがって、この高温側融解ピークがより高温側にシフトしていたのが観測された。一方、溶融二軸延伸膜(Fig.2 右(b,c))では、融解ピークが 323°C から 333°C にわたってブロードになっていた。また、 DR の増加と共に、折り畳み鎖結晶よりも高い融解温度(327°C)の融解ピークが高くなっていった。過去の研究 [3] においても、分子量 1000 万の溶融二軸延伸膜($DR= 2.5 \times 2.5$)では、融解ピークは 315°C から 335°C にわたって、よりブロードに分布していた。

このように、溶融延伸膜の DSC 融解ピークがダブルピーク、あるいはブロードピークを示すことは、融点の異なる結晶成分が試料膜中に存在していることを意味している。そこで、これら溶融延伸膜の微細構造を解析するために、SEM 観察を行った。溶融一軸延伸膜(Fig.3)では、延伸方向に配向した繊維状のフィブリルが観測され、そのフィブリルとは分離して配列した塊状のノードが確認できた。溶融一軸延伸膜の場合、フィブリルの太さは均一であった。また、 DR の増加と共にノードの割合が減少し、フィブリルが増加しているのが分かった。一方、溶融二軸延伸膜では(Fig.4)、等方向に配向したフィブリルと、それらを繋ぐように塊状のノードが生成しており、フィブリル間に空孔が発生していた。これにより、ナノメートルサイズの細孔構造を有するナノポーラス膜が得られたと言える。

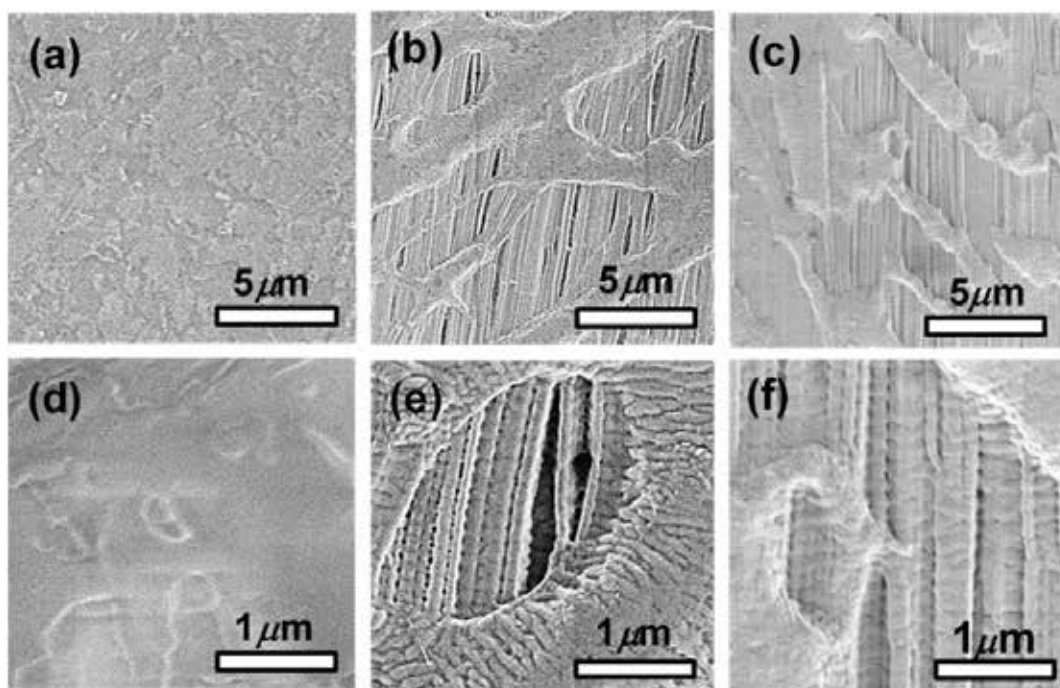


Fig.3. SEM images for the membranes uniaxially melt-drawn at 370°C
 (The top and bottom columns depict the lower- and higher-magnification images)
 ((a,d) Initial molded film; (b,e) $DR=3.0$; (c,f) $DR=4.0$. Uniaxial drawing direction is vertical)

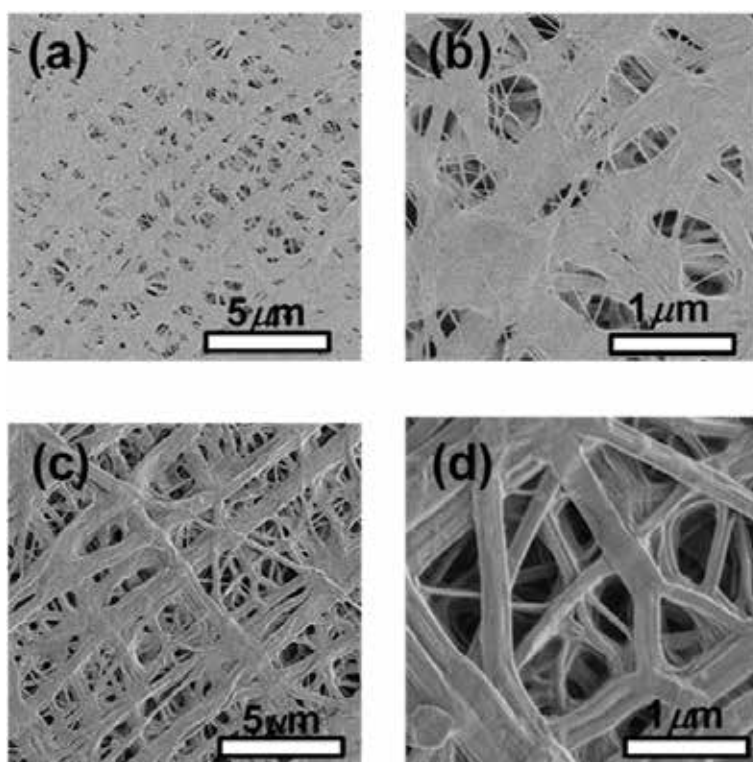


Fig.4. SEM images for the membranes biaxially melt-drawn at 370°C
 (The top and bottom columns depict the lower- and higher-magnification images)
 ((a,b) $DR=2.0 \times 2.0$; (c,d) $DR=2.4 \times 2.4$. Biaxial drawing directions are vertical and horizontal)

熔融二軸延伸膜の場合、フィブリルの太さは不均一であった。しかしながら、*DR*の増加と共にノードの割合が減少し、フィブリルが増加する点は熔融一軸延伸膜と同様であった。ここで熔融一軸延伸では、一軸方向に延伸することで分子鎖が均一に配向していくため、熔融延伸過程の配向結晶化は均一に進行していくと考えられる。しかし、熔融二軸延伸では、空孔が発生するため、フィブリルの太さが不均一になったと考えられる。そのため、熔融一軸延伸膜の DSC 融解ピークは高温側融解ピークがシャープであったのに対して、熔融二軸延伸膜はブロードな融解ピークを示したと考えられる。これらのことから、ノードの融解が低温側融解ピークに、フィブリルの融解ピークが高温側融解ピークに対応すると示唆される。

これら、熔融延伸膜の破断強度を Fig.5 に示す。熔融一軸延伸膜では、*DR*に比例して延伸方向に強度は上がるのに対して、垂直方向には減少した。分子鎖自体は共有結合により高い強度を有するが、分子鎖間は結合していないため弱い応力が印可されるだけで破断してしまう。フィブリルは分子配向性の高い高強度成分であると考えられるため、*DR*の増加とともにフィブリルが増加し、延伸方向には強い破断応力を示すが、垂直方向には弱くなってしまったと考えられる。一方、熔融二軸延伸膜では、分子鎖は膜面内で等方的に配向しているため、試験方向にかかわらず等しい応力を示した。

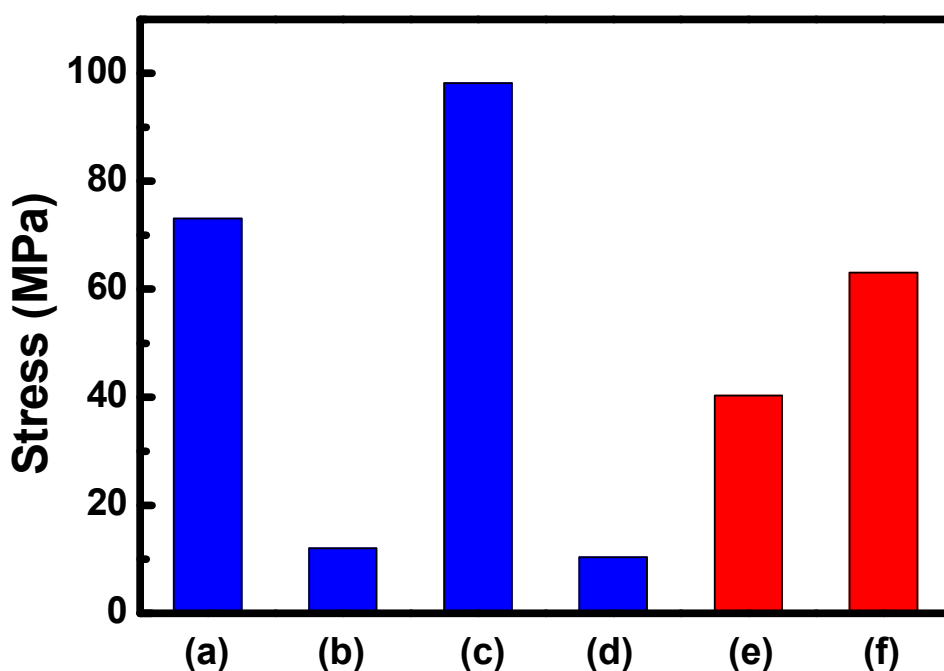


Fig.5. Compression of tensile strength for the resulted drawn membrane prepared in this study. Uniaxial (blue) and biaxial melt-drawings (red) were made at 370°C up to *DR* 3.0 (a,b), *DR* 3.0 (c,d), *DR* 2.0×2.0 (e), and *DR* 2.4×2.4 (f) (In the case of the uniaxially-drawn membrane, tensile tests were performed parallel (a,c) and perpendicular (b,d) to uniaxial drawing axis)

3-2 昇温過程における構造変化の *in-situ* 計測

このナノポーラス構造を有する PTFE 膜と無機ナノポーラス材料であるゼオライトとを一体化するためには、PTFE 膜が一部融解した状態でプレス成形するのが望ましい。しかしながら、細孔構造が閉塞してしまえば本来の目的である排水透過ができない。したがって、これらの条件を満たす温度範囲で一体化させることが不可欠である。前述したように、本研究で調製した熔融一軸延伸膜および熔融二軸延伸膜について、DSC 測定を行ったところ、326°C および 328°C にピークを有する二重融解ピークを示した。この DSC ダブル融解ピークの起源を解明することで、膜の一部が融解し、かつ、細孔が閉塞しない温度範囲を予測することができると期待される。

このような昇温過程における構造変化を追跡する手法としては、*in-situ* 計測が極めて有効である。通常の *ex-situ* 計測では、ある温度まで昇温した試料を室温まで降温し、得られた構造を昇温前と比較して昇温過程における構造変化を予測する。しかしながら、今回のように、試料の一部が融解することを想定する場合、室温に降温した際の冷却結晶化によって形成される構造も含まれることになり、*ex-situ* 計測結果が必ずしも昇温過程における構造変化のみを反映しているとは言えない。このため、本研究では、昇温過程における *in-situ* WAXD 測定を行った。この際、通常の X 線光源を用いた測定では、十分な回折強度を得るための露光時間は少なくとも数分程度は必要であり、融解挙動のような急速に変化する構造変化を追跡することは困難である。そこで、昇温セルを大型放射光施設 SPring-8 に持ち込み、高輝度の放射光を用いて *in-situ* WAXD 測定を行なった。

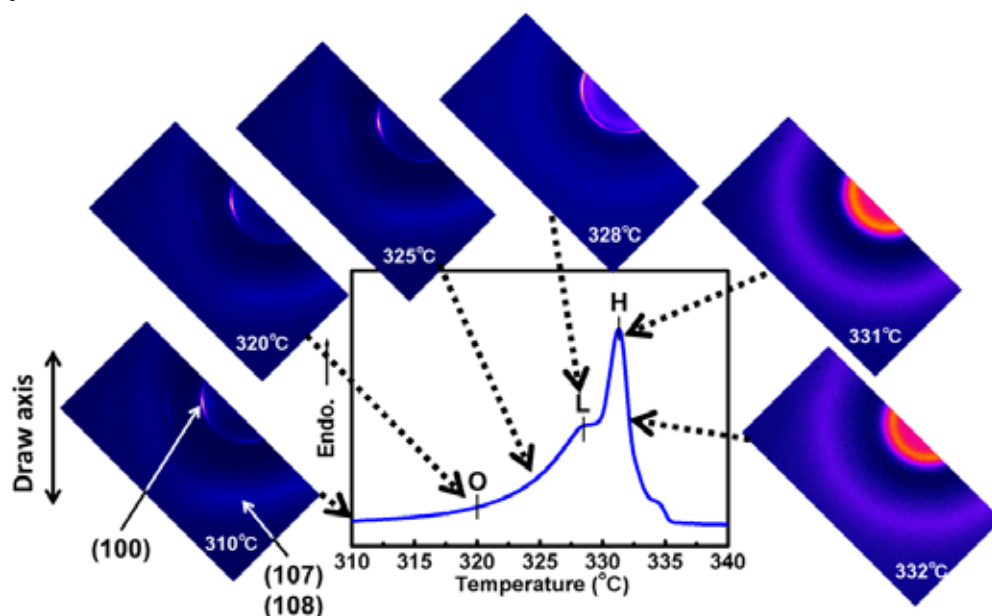


Fig. 6. DSC thermogram with corresponding changes of *in-situ* WAXD patterns recorded for membrane uniaxially melt-drawn up to *DR* 4.0 (Heat rate was 10°C/min. Drawing direction indicate the black arrow)

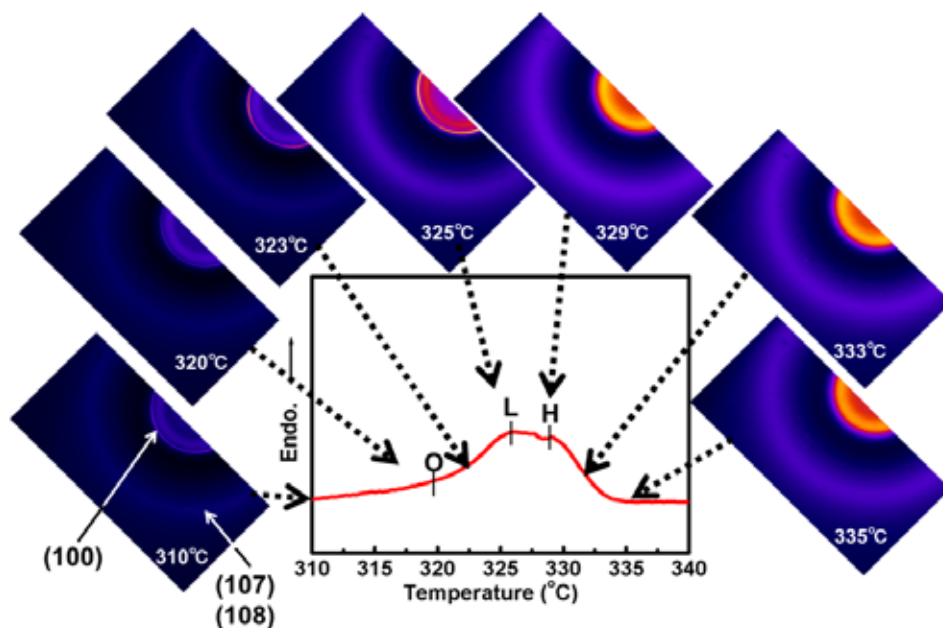


Fig.7. DSC thermogram with corresponding changes of *in-situ* WAXD patterns recorded for membrane biaxially melt-drawn up to $DR\ 2.4 \times 2.4$ (Heat rate was $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Drawing directions are vertical and horizontal)

これら熔融一軸延伸膜及び熔融二軸延伸膜を昇温した際の Through 方向の WAXD 像変化を *in-situ* 測定した。Fig.6 は温度範囲 $310^\circ\text{C} \sim 340^\circ\text{C}$ における熔融一軸延伸膜 ($DR = 4.0$) の *in-situ* WAXD 像と DSC 測定の結果を対応させたものである。ここで、 310°C 以上では擬六方晶型となるため、対角線方向の反射はブロードになることが知られている。[4,5] 310°C から 325°C にかけて、WAXD 像に変化は見られなかった。しかし、低温側融解ピーク温度(L)である 328°C では、(100)反射強度が増加するとともに、 130° と 190° にも反射ピークが観察されていた。また、(107)反射強度が減少していることが分かった。さらに、高温側融解ピーク温度(H)である 331°C 以上では、(100)反射強度が減少し、非晶散乱が強くなっていることが分かった。

一方、熔融二軸延伸膜 ($DR = 2.4 \times 2.4$) では、融解開始温度(O)の 320°C まで WAXD 像は変化しなかったが、融解開始温度(O)から低温側融解ピーク温度(L)の 326°C 付近にかけて、(100)反射強度が上昇していることが分かった(Fig.7)。また、高温側融解ピーク温度(H)の 329°C では(100)反射強度は減少し、 333°C 以上では非晶散乱のみ観測された。

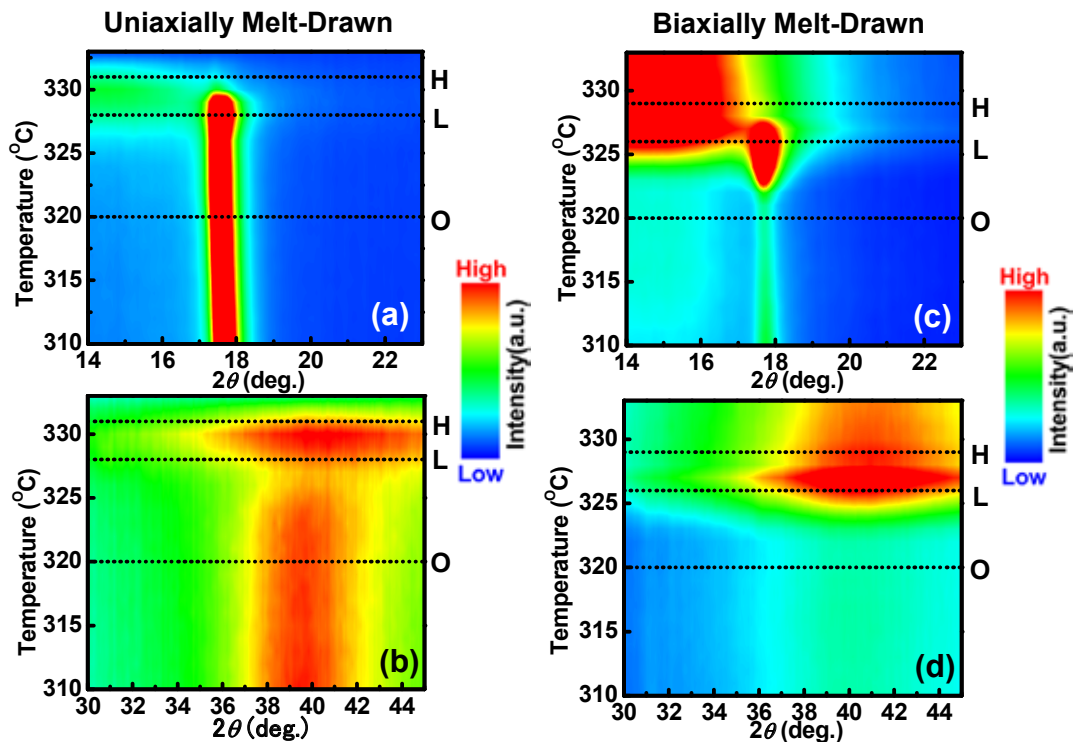


Fig.8. Changes in 2θ profiles extracted from *in-situ* WAXD pattern in Figs.6 (a,b) and 7 (c,d) along the equator (a,c) and diagonal (b,d) (The dotted lines indicate onset melting (O), lower melting-peak (L) and higher melting-peak temperatures (H) for DSC profiles in Figs.6 and 7. The intensity was represented by a color gradation from the lowest blue to the highest red)

ここで、(100)と(107)は反射強度が強かったため、昇温過程におけるこれらの反射の強度変化を、より詳細に議論するため、得られた WAXD 像から、 2θ ラインプロファイルを赤道線方向及び対角線方向(160°)に切り出した。これらを、温度に対して重ね書きを行ったものが Fig.8 と Fig.9 である。なお反射強度は色のグラデーションで示しており、赤くなるほど強く、逆に青くなるほど弱くなる。

まず、熔融一軸延伸膜($DR=4.0$)の対角線方向のプロファイルの重ね書きを見ると (Fig.8(b))、低温側融解ピーク温度(L)である 328°C 付近で(107)反射が消失し、その後非晶散乱の強度が強くなっていることが分かる。一方赤道線方向のプロファイル変化 (Fig.8(a))では、(100)反射は、高温側融解ピーク温度(H)である 331°C 付近で消失していた。これに対して、熔融二軸延伸膜($DR=2.4 \times 2.4$)の対角線方向のプロファイル変化 (Fig.8(d))でも同様に、低温側融解ピーク温度(L)である 326°C 付近で(107)反射が消失し、その後非晶散乱の強度が強くなっていることが分かった。一方、赤道線プロファイル上の(100)反射 (Fig.8(c))は、融解開始温度(O)である 320°C から(100)反射強度が上昇し、高温側融解ピーク温度(H) 328°C 付近で消失していた。以上のことから、ノードの融解が低温側融解ピーク(L)に、フィブリルの融解ピークが高温側融解ピーク(H)に帰属され

ることが、実験的にも確かめられた。

3-3 溶融延伸膜の融解モデル

以上のことをふまえ、溶融一軸延伸膜及び溶融二軸延伸膜の昇温過程におけるノード・フィブリル構造の融解挙動モデル化を行った。Fig.9(a)に、溶融一軸延伸膜の融解モデルを示した。室温では、延伸方向に配向したフィブリルと、フィブリルと分離して配列したノードが共存している。融解開始温度(O)からノードが融解が始まり、低温側融解ピーク温度(L)ではノードが融解し非晶となり、収縮応力によってフィブリルがやや傾いた構造を発現した。さらに、高温側融解ピーク温度以上(H)では、フィブリルも融解し非晶のみとなった。溶融二軸延伸膜の融解モデル(Fig.9(b))では、フィブリルがランダム配向しており、フィブリルを繋ぐようにノードが配向している。融解開始温度(O)からノードの融解が始まり、低温側融解ピーク温度(L)ではノードが融解し非晶となり、さらに、高温側融解ピーク温度以上(H)では、フィブリルも融解し非晶のみとなった。

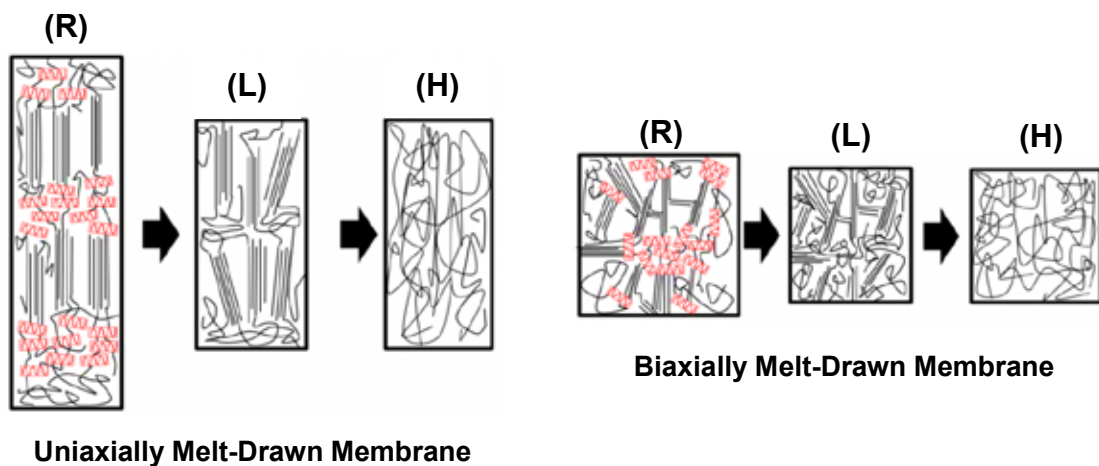


Fig.9. Schematic representations of structural change during heating the membranes uniaxially (top) and biaxially melt-drawn (bottom) ((R) room temperature; (L) the lower melting peak temperature; the higher melting peak temperature (H))

4. まとめ

成形した PTFE プレスフィルムを用いて溶融延伸を試みたところ、溶融一軸延伸では延伸方向に配向したフィブリルと、フィブリルに対して垂直に配列したノードが発現した。また、溶融二軸延伸膜では、フィブリルが等方向に配向し、フィブリルを繋ぐようにノードが発現し、特異なナノポーラス構造が形成されていた。

このナノポーラス構造を有する PTFE 膜と、無機ナノポーラス材料であるゼオライトとを高温で一体化することを想定して、PTFE 膜の融解挙動を追跡した。まず、DSC 測定を行ったところ、326°Cおよび 328°Cにピークを有する二重融解ピークを示した。

さらに、昇温過程における *in-situ* WAXD 測定を行ったところ、低温側融解ピーク温度で(107)反射が消失し、非晶散乱が発現した。また、高温側融解ピーク温度(328°C)では(100)反射が消失し、完全熔融状態となった。DSC 測定の結果と合わせると、低温側融解ピークはノードの融解に帰属され、高温側融解ピークはフィブリルの融解に帰属できた。したがって、ノードの融解温度である低温側融解ピーク温度以下にて、ゼオライトを挟み込んだ状態でプレス成形すれば、熔融二軸延伸によって形成したナノポーラス構造を閉塞させることなく、複合化が達成できると予想される。

このようにして排水中の重金属イオンを効率的に吸着するモジュールを構築できれば、これを用いて様々な工業用排水の処理が可能になると期待される。これに対して、従来の逆浸透膜はポリアミドを原料としているため、特に水道水の消毒に用いられる次亜塩素酸イオンによって容易に分解してしまい、これにより重金属の除去性能が著しく低下するという問題点を有している。

重金属イオンを高濃度で含む溶液は強い酸溶液やアルカリ溶液であることが多いが、PTFE は優れた耐薬品性を有しているため、これら強酸・強塩基の溶液の処理に対しても問題がない。また、ゼオライトが特にセシウム吸着能が高いことから、今後、福島第一原子力発電所から排出されている高濃度汚染水の処理にも活用可能であると期待される。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人 JFE21 世紀財団技術研究助成により行われました。記して感謝の意を表します。

参考文献

- (1) H. Uehara, T. Tamura, M. Kakiage, T. Yamanobe, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 2048 (2012).
- (2) T. Morioka, M. Kakiage, T. Yamanobe, T. Komoto, Y. Higuchi, H. Kamiya, K. Arai, S. Murakami, H. Uehara, *Macromolecules*, **40**, 9413 (2007).
- (3) H. Uehara, Y. Arase, K. Suzuki, Y. Yukawa, Y. Higuchi, Y. Matsuoka, *Macromol. Mater. Eng.*, **299**, 669 (2014).
- (4) M. D'Amore, F. Auremma, C. De Rosa, V. Barone, *Macromolecules*, **37**, 9473 (2004).
- (5) K.-J. Choi, J. E. Spruiell, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **48**, 2248 (2010).