

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05624

研究課題名(和文) ラプラス圧による繊維中のナノ孔の圧壊とその孔径制御

研究課題名(英文) Nano-pore size control and crash by Laplace-pressure in fibers

研究代表者

武野 明義 (TAKENO, Akiyoshi)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：70227049

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：クレージングによりナノ多孔化したポリプロピレン(PP)の孔径はラプラス圧によりコントロールができた。そのポイド径は、融点より大幅に低い100℃以下で縮小・消滅するため、このクレーズが生じたPPは、機能素材の担持に応用が可能である。そのため、孔径を維持しながら単位面積あたりのクレーズ領域の拡張を試み成功した。このPPフィルムのヒーリング温度(孔が縮小を開始する温度)は、大気中で60℃だが電解液中では110-135℃となり、界面張力に依存していることが分かった。このような、ナノ多孔PPファイバーにカロテノイドの一種であり化粧品やサプリメントとして用いられるアスタキサンチンを複合した。

研究成果の概要(英文)：The pore size of voids in crazed polypropylene (PP) was controlled by Laplace-pressure. Void diameter decreased and dropped out at 100 degrees lower temperature from the melting point of PP. These crazed PP are adequate to various supporting materials of functional matter for the application. we attempted to control the pore size by Laplace-pressure and support various matters in polymer. We investigated to extend the craze area for high porosity. New voids were generated and grown around existing voids, and the number of voids per unit area was increased while maintaining the average void diameter. Healing temperature (Pore diameter decreasing temperature) of the crazed PP films by Laplace-pressure was 60 °C in air, however 110-135 °C in electrolytic solutions. This craze healing temperature depended on the interface tension. These Nano porous PP fibers were composited astaxanthine which is carotenoid group and antioxidation for cosmetic and supplement items.

研究分野：高分子材料、複合材料

キーワード：ナノ多孔 ポリプロピレン ラプラス圧 電池セパレータ アスタキサンチン クレーズ ヒーリング
温度 多孔繊維

1. 研究開始当初の背景

高分子材料は、その成形方法に関わらず若干の微細孔を含むことは避けられない。しかし、物質中の微細孔は、その表面張力により自己収縮する力が働いている（ラプラス圧）。例えば水面付近の泡の内圧は、ほぼ1気圧だが、直径20nmの泡では286気圧に達する。高分子中の微細孔も大きな力で縮小しようとしているはずであり、環境温度の上昇に従い弾性率・強度が低下すると、ある時点でラプラス圧による孔の自己圧壊が起こると予想できる。微細孔が一定量含まれると、熱的な緩和現象が起こったかのように観察できるはずである。

2. 研究の目的

本研究では、高分子中の微細孔がラプラス圧により収縮するプロセスについて解明し、この孔径の変化を機能剤の保持に応用することを検討する。

3. 研究の方法

ナノオーダーの微細な孔を高分子材料中に発生させる方法としては、延伸法や特定成分を溶剤抽出する方法、発泡成分による方法などがある。しかし、本研究では高分子材料の初期破壊現象であるクレージングを利用して多孔化している。高分子フィルム中にクレーズを発生させることで、直径数十nmの孔が生じる。ここでは、ポリプロピレン（PP）を主に用いた。クレージング法について、概説する。クレーズとは、固体高分子に生じる破壊の初期段階を示し、日常的にプラスチックの白化現象として目にするものである。但し、通常の亀裂（クラック）と異なり、内部が繊維束（フィブリル）と孔（ボイド）からなるナノオーダーのスポンジ状の形態を持っている。そのため、理想的な条件でクレージングが起こった場合には、強度低下が見られない。その一方で、クレーズの発生は、クラックへと容易に進展するため破壊を防ぎクレージングを起こすにはコツが必要である。単純な引張試験では塑性変形せずに脆性的に破断するPPフィルム（t30 μm）を調整した。この場合でも、破断に至る寸前にクレージングが起こっている。このようなフィルムに安定してクレーズを生じさせる方法を図1に示した。クレーズを起こす高分子フィルムを鋭利な刃先により折り曲げたような経路を一定の張力を加えながら移動する。この際に、刃先で応力の集中が起こりクレーズ発生応力に達する。通常はクレーズが発生するとすぐにクラックが生じて破断するが、図のような条件下では、クレーズが発生したと同時に、その領域の弾性率が低下し応力集中が解放されるため、クラックが生じにくい。図1の写真に示したようにフィルムには縞状のクレーズ相（黒色部分）となる。これは、刃先の応力集中とその開放が周期的に発生するためであり、その周期はクレージング条

クレージング法

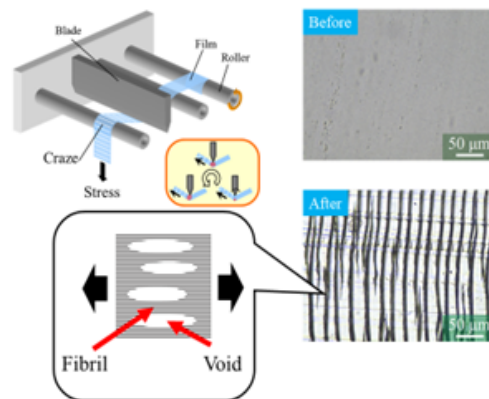


図1 クレージングの制御プロセス

件に依存する[1][2]。また、図の光学顕微鏡写真ではクレーズ相の幅が数μm に見えるが、電子顕微鏡による観察から実際には400nm 前後である。表1は、リチウムイオン電池セパレータとクレーズフィルムの多孔率を比較したものである。

表1 クレーズフィルムとリチウムイオン電池セパレータの多孔率

Sample	Porosity [%]
Crazed PP film*	21
Separator A	49
Celgard 2500	55

このようにして、作成した多孔PPフィルムの環境温度を徐々に上げていくと、融点（160℃付近）よりかなり低い60℃より孔の縮小が始まり100℃では、孔はほぼ消失する。このような孔の収縮が起こる温度をヒーリング温度と呼ぶことにする[3]。このヒーリング温度は、成形条件が異なるフィルムであっても同様の値を示し、残留応力によるものとする説明には無理がある。本研究では、ラプラス圧の寄与を、界面張力を変えることで検証し、この力で孔径を変化させた。ナノ孔が持つ高分子と大気界面に加えて、フィルムを溶液（プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、ジエチルカーボネート）に浸漬することで、溶液と高分子の界面を作ることによって検証した。

4. 研究成果

<多孔相の成長と形態>

ラプラス圧による孔の消滅は、現在電気自動車にも用いられているリチウムイオン電池セパレータにとって重要な機能となることが分かってきた。すなわち、リチウムイオン電池がなんらかの問題による熱暴走した場合に、電極間を隔てイオンの移動を担うセパレータが自己閉鎖する機能に使用できるということである。そこで、薬剤の担持と同様に、電解液の担持も重要な応用展開と考え

ることとした。すでに表1で示したように現在市販されているセパレータの多くは50%前後の多孔性を持っているが、本フィルムは21%である。これは、セパレータとして使用する際にはイオン透過性に対しては問題となる。薬剤の担持に関してもこの多孔率が保持率となるため、多孔率の向上は重要課題である。そこで、当初の実験計画に加えて多孔率の向上を目指す検討を行った。

すでにクレージング条件による多孔率制御は限界に達しているため、次のステップとして2点の方針が考えられる。1) 高分子フィルムの分子構造あるいは高次構造を制御する。2) 一度クレージングしたフィルムをさらに延伸等により多孔率を向上させる。後者が比較的容易に取り組める方法である。しかし、クレーズが生じたフィルムは強度の低下はほとんど起こらないものの、後からの延伸処理により破断あるいは降伏変形してしまう。そこで、最適なクレーズ相成長条件を見つけるため、応力を一定にして温度を徐々に変えながらフィルムの状態を観察した。これはフィルムをクリープ試験していることになるが、加わる応力が一定であるため、クレーズ相がクラックに進展しにくい利点がある。図2は80℃と110℃におけるクリープ

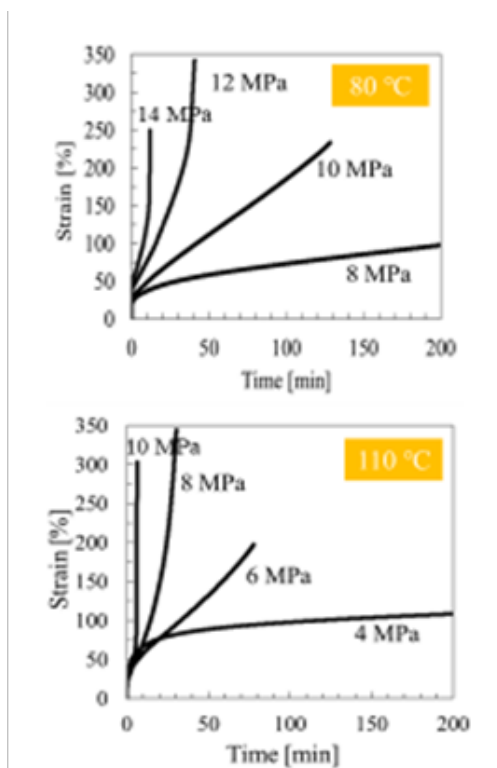


図2 クリープ試験

試験の結果である。80℃の14 MPaのクリープではフィルムはせん断降伏してネッキング延伸され、クレーズ相の成長は見られない。一方、110℃の4あるいは6 MPaのクリープでは、フィルムは脆性に破壊し、クレーズ相は容易にクラックへと進展してしまう。とこ

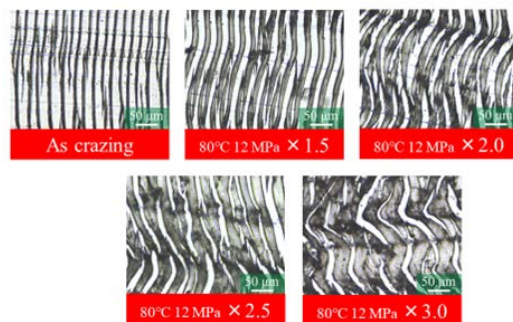


図3 成長処理後のクレーズ領域（暗色部分）の光学顕微鏡像

ろが、80℃の10および12 MPaのクリープでは、ネッキングを起こさずに徐々に延伸する。この時、多孔性が飛躍的に向上することを見出した(図3)。図4は、このクレーズ相成長のプロセスを行った後の気体透過性(窒素ガス)を、評価することで、多孔性の変化を示

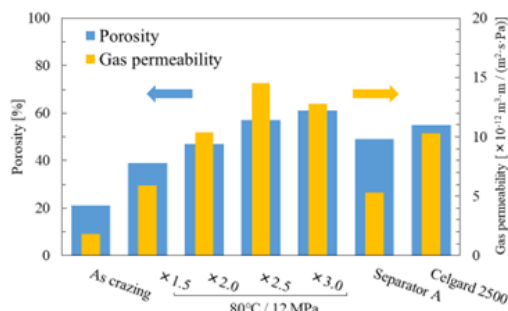


図4 気体透過性、多孔率とクレーズ成長処理

している。クレーズ処理条件を最適化したAs crazingの試料の多孔性は約20%であったが、このクレーズ成長処理により60%にまで増加している。特に、気体透過性の変化に注目

表2 クレーズ成長したPPフィルムの孔径、多孔率と曲路率

Sample	Porosity [%]	Pore diameter [nm]	Tortuosity
As crazing*	21	34	2.4
×1.5	39	40	1.9
80℃ ×2.0	47	40	1.7
12 MPa ×2.5	57	42	1.5
×3.0	61	48	1.8
Separator A	49	87	3.4
Celgard 2500	55	69	2.3

すると、多孔率の向上以上に透過率が高くなっていることが分かる。市販セパレータに比べても多孔率が高く気体透過性にも優れていることが分かる。表2にこれらのフィルムのポイド径と曲路率を示した。驚いたことに3倍にまでクリープ延伸してもポイド径はほとんど増加していない。また、曲路率はクレーズ成長処理により低下傾向にあるが、クリープを3倍延伸まで行った場合には、上昇に転じている。図4の気体透過性の結果を見ると、2.5倍延伸のフィルムの方が低多孔率な

がら高い気体透過性を示している。2.5 倍延伸程度が限界と考えられる。一方、既存のセパレータフィルムでは、曲路率が非常に高いが、ポイド径が大きいいため気体と透過抵抗が低いと推定される。

<ラプラス圧とヒーリング温度>

内部に生じた孔（ポイド）は、樹脂と内部の空気の間で界面張力を生じている。この値は、直径が 10 nm 程度になると数 MPa にもなる。室温下の PP フィルムでは影響がないが、昇温によりポリプロピレンの降伏せん断応力が低下すると孔は自発的に圧壊する。この界面圧（ラプラス圧）を利用して、孔径をコントロールあるいは消滅させることで、薬剤や機能性素材を高分子に閉じ込めることができる。電池セパレータの場合には、これが

表 3 界面張力とヒーリング温度

	Healing temperature [°C]			γ_{sl} [mJ/m ²]
	Crazing	8 MPa	14 MPa	
PC	110	115	115	6.30
PC : DEC = 5 : 1	120	120	115	3.99
DMSO	130	135	125	3.78

安全なシャットダウン機能になる[4]。そこで、ラプラス圧の効果を確認するため、フィルムに電解液を含浸してヒーリング温度の変化を評価した。表 3 は、各電解液中のヒーリング温度を示している。また、クレージ直後のフィルムに加えて、前述した成長処理を 8 MPa、14 MPa の条件で行った結果を比較してある。PP の表面張力は 28.5 [mJ/m²] の時に、ヒーリング温度が約 60°C となるので、界面張力が低下したことによりラプラス圧が下がり、ヒーリング温度も樹脂のせん断応力が下がる高温側にシフトする。電池セパレータとしては、シャットダウン温度が 60°C では低すぎるため、100°C 付近になることは好都合である。

<アスタキサンチンの担持>

次に薬剤の担持について検討した[5]。ここでは、アスタキサンチンを試料とした。アスタキサンチンは、カロテノイドの一種であり、エビや鮭の赤さの成分でもある。その抗酸化作用のため近年化粧品、栄養補助食品等に利用されている。本研究ではヘマトコッカス藻由来のアスタキサンチンを用いた。PP フィルムをクレージングにより多孔化し、アス

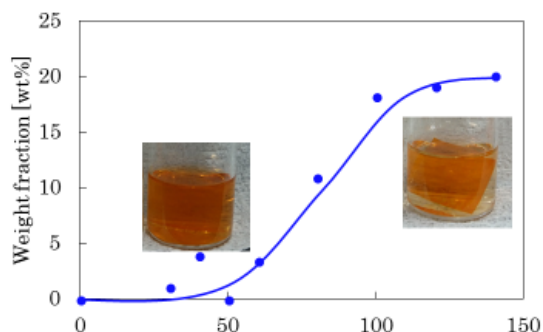


図 5 アスタキサンチン担持後の保持量

タキサンチンのアルコール溶液に浸すことで含浸させた。含浸させた後、所定の温度で熱処理を行い、その後エタノール中で 20 秒間洗浄し、担持した成分を再度溶出させた。この過程において、フィルム中に担持されて残留したアスタキサンチンの重量分率を図 5 のグラフに示した。熱処理を行わない場合は、孔内に浸透したすべての薬剤が孔から溶出してしまうことが分かる。しかし、ラプラス圧により孔径が縮小を始める 60°C 付近から残留量が増し始め、孔が完全に閉じると考えられる 100°C 付近から約 20% の残留量で安定した。60~100°C の間は、ナノ孔が徐々に閉じていることを示している。グラフ中の写真は、フィルムをアルコールで洗浄している様子である。50°C 以下では、エタノール液が濃く着色し、100°C 付近では、エタノールへの着色がほとんどなく、フィルムに強く発色している様子が分かる。また、孔径は数十 nm であるため、大気圧では水が浸透することはなく、水洗いが可能である。

<ナノ多孔繊維への担持>

次に繊維製品への応用に関して検討した。クレージングの手法をフィラメントに適用することも可能だが、ここでは、ここまでで作成した PP フィルムをスリットすることで繊維化した (図 6)。



図 6 ナノ多孔 PP フィルムのスリットヤーン

織機や編機を使用する際の取り扱いを向上させるため、ナイロンあるいはポリエステルでカバリングしてある。図 7 は、先ほどと同様にアスタキサンチンをこの繊維に含浸

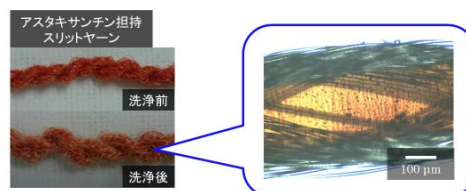


図 7 アスタキサンチンを担持したナノ多孔 PP 繊維

させた様子を示している。左上の写真は、含浸処理後、すぐに乾燥した繊維であり、全体が赤く染まっている。左下の写真は、ヒーリング後、エタノール洗浄後の様子である。表面に白っぽく見える繊維は、孔を持たないカバリング繊維であり、アスタキサンチンが残っていない。写真右は、スリットヤーン 1 本を拡大している。中央の部分にアスタキサンチンが残りオレンジ色に見える。その周囲の

細い繊維は、アスタキサンチンを含まないカバリング繊維である。

<アスタキサンチン担持製品>

企業の協力を得て、アスタキサンチンを含浸した PP ファイバーを用いた製品の試作を行った。下記のアイマスク他、2 点の試作を行ったところ、担持量が 20wt%と高く、徐



図 8 アスタキサンチン担持繊維による試作品

放性をコントロールできることから、中日新聞(2017. 9. 13)に紹介された。樹脂の熔融練り込みが困難な、低耐熱性の薬剤や揮発性の素材についても、容易に担持できることから応用展開も期待できる。また、今回の研究過程でリチウムイオン電池セパレーターへの応用が有望であることが分かり、今後はこの点についても検討を進める。

<引用文献>

- ① Naito, K., Takeno, A., and Miwa, M., *J. Appl. Poly. Sci.*, 127 (3), 2307 (2013).
- ② Takeno, A., Furuse, Y., Miwa, M., and Watanabe, A., *Adv. Composite Materials*, 4 (2), 129(1994).
- ③ Volynskii., A. L. and F. B N. akeev, *Polym. Sci. Ser. A* 51 (10), 1096 (2009).
- ④ 特許, 武野明義, 特願 2017-099376, (2017).
- ⑤ 特許, 武野明義 他, 特願 2016-166186, (2016).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① 武野明義, クレーズによる多孔高分子フィルムの作製技術と特徴, 工業材料, 66(3), 21-25(2018), 査読無.

[学会発表] (計 15 件)

- ① Yui Horiguchi, Shinpei TSUZI, Shinya TAKAHASHI and Akiyoshi TAKENO, Growth of craze phase and control of void diameter by Laplace-pressure in crazing films, the

10th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials(ISPlasma2018) (国際学会), Japan 2018.

- ② 堀口結以, 辻 真平, 高橋紳矢, 武野明義, クレーズフィルム細孔特性評価と電池セパレーターへの応用, 第 47 回繊維学会夏季セミナー, 2017.
- ③ 青山洗樹, 高橋紳矢, 武野明義, 表面形状や厚さの異なる高分子フィルムに生じるクレーズの複合性, 第 47 回繊維学会夏季セミナー, 2017.
- ④ 堀口結以, 辻 真平, 高橋紳矢, 武野明義, ラプラス圧による孔径制御と電池セパレーターへの応用, 平成 29 年度繊維学会年次大会, 2017.
- ⑤ 武野明義, クレーズによる多孔高分子フィルムの界面とその応用, 粘着研究会第 155 回例会 (招待講演), 2017.
- ⑥ 武野明義, プラスチックの白化現象クレーズを利用した多孔フィルム, イノベーション・ジャパン 2017, 2017.
- ⑦ Yui Horiguchi, Shinya Takahashi and Akiyoshi Takeno, Orientation control of polypropylene film by crystal nucleating agent and healing properties of craze phase, Chonnam National University - Gifu University Joint Symposium, Japan 2017.
- ⑧ Akiyoshi Takeno, Shinpei Tsuji, Healing properties of crazed porous polypropylene - Application to the battery separator -, Malaysia-Thailand-Japan International Conference on Science and Technology, Malaysia 2016.
- ⑨ 堀口結以, 三谷亮, 高橋紳矢, 武野明義, クレーズ相のボイドに働くラプラス圧と多孔ポリプロピレンの力学特性, 繊維学会年次大会, 2016.
- ⑩ 堀口結以, 三谷亮, 高橋紳矢, 武野明義, クレーズ相のボイドにはたらくラプラス圧と多孔ポリプロピレンの特性, 日本接着学会, 2016.
- ⑪ 辻 真平, 高橋 紳矢, 武野 明義, クレーズ相による電池セパレーターフィルムの気体透過性の改善, 接着学会 (中部支部), 2015.
- ⑫ Yui Horiguchi, Shinya Takahashi and Akiyoshi Takeno, Molecular orientation control by crystal nucleating agent and healing property of craze phase, PACIFICHEM 2015 (国際学会 USA), 2015.
- ⑬ 堀口結以, 高橋紳矢, 武野明義, 針状核剤を用いた高分子中の高次構造制御および多孔化, 繊維学会(東海支部), 2015.
- ⑭ 辻 真平, 高橋 紳矢, 武野 明義, 電池セパレーターフィルムの気体透過性向 とク

レーズ相のボイド構造, 繊維学会秋季大会, 2015.

- ⑮ 武野明義, クレーズナノ多孔ファイバー, 岐阜テクノフェア 2015, 2015.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

①

名称: 微多孔性フィルム及びその製造方法並びに電池用セパレータ

発明者: 武野明義

権利者: 国立大学法人岐阜大学

種類: 特許

番号: 特願 2017-099376

出願年月日: 2017 年 5 月 18 日

国内外の別: 国内

②

名称: アスタキサンチン担持クレーズフィルム

発明者: 武野明義, 長谷川 光宏, 松田 裕, 品川 一大

権利者: 富士化学工業株式会社, 株式会社八木熊, 株式会社アイゼロ, 武野明義

種類: 特許

番号: 特願 2016-166186

出願年月日: 2016 年 3 月 1 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

<https://www1.gifu-u.ac.jp/~poly/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武野 明義 (TAKENO, Akiyoshi)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号: 70227049

(2) 研究分担者

高橋 紳矢 (TAKAHASHI, Shinya)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号: 40377700