

解説

# クレーズによるフィルムおよび繊維の多孔化と応用 —クレーズのヒーリングと電池セパレーター—

武野 明 義\*

## 1. はじめに

多孔質体は、吸着や成分分離といった孔の空間を利用した素材として広く利用されており、空孔が複合された複合材料と見ることもできる。その製造方法は、粒子を凝集させ空間を残す方法とバルク材に気泡を分散させる方法に大別できる。樹脂では、相転換法（溶剤抽出）、発泡、電子線照射や延伸といった方法が用いられるが、ここでは樹脂のクレージング現象を利用した多孔化について注目したい。クレーズは高分子材料の初期破壊現象として知られ、屋外に放置したプラスチック容器の環境劣化や曲げやせん断力によるフィルムの白化などに見られる。小さなひび割れ（クラック）と同様に扱われることもあるが、クレーズは内部がナノからサブミクロンオーダーのフィブリル（繊維束）とポイド（気泡）からなるスポンジに似た構造を有する点が異なる。クレーズは、工業的には抑制されるべき現象と考えられてきたが、我々の研究グループはクレージングを意図的に起し、制御する技術について検討してきた<sup>1)</sup>。クレージングの利点は自己組織的にメソポーラス相を形成することにあるが、この相を層状に形成した上で光散乱層として用いると、視点により透明性が変化する視界制御や光の配光制御が行える<sup>2),3)</sup>。これらは、携帯電話の覗き見防止フィルムとして市販されている。近年までクレージングを用いた多孔化手法は、世界的にみても報告例がなかったが、溶剤クレージングの利用に関する報告が最近見られるようになった<sup>4)</sup>。

## 2. クレージングによる多孔化

### 2.1 高分子の絡み合いと剛直性

フィルムや繊維は、その成形条件の違いにより、同じ樹脂ながら脆性破壊、ネッキング、降伏変形など一様ではない。これは、伸長や曲げといった評価条件によっても異なることは良く経験する。微視的に見ると高分子鎖の絡み合い密度、分子配向性や結晶性といった高次構造の違いに起因する場合が多いが、これが多孔質を生成する要因にもなる。ポリエチレンやポリプロピレン（PP）等を成形時に

配向結晶化させ、後に延伸することで結晶相間がマイクロフィブリルを生じながら多孔化することは良く知られている。さらにPPにβ晶を成長させた後にフィルムを延伸すると容易に多孔化することも報告されている<sup>5),6)</sup>。

一方、クレージングによる多孔化法は、高分子が結晶性である必要はない。クレージングを起こしやすい高分子鎖の条件として、高分子鎖の絡み合い密度と剛直性が挙げられる。Wuらは、高分子鎖の絡み合い密度が低く剛直性が高い条件でクレーズが発生しやすいと述べている<sup>7),8)</sup>。しかし、剛直性が高く分子鎖の絡み合い密度が低いエンブラにクレーズを故意に生じさせることは困難な場合が多く、絡み合い密度が比較的高いポリエチレンテレフタレート（PET）では容易にクレージングが可能である。このような不一致は、高分子鎖の絡み合いに関する議論が溶融状態の高分子から推定したものである点に一因がある。固体状態の絡み合い密度の推定が困難である以上、最終的には実験的にクレージングを行って確かめる方が早道である。

### 2.2 クレージングによる多孔化

図1は、フィルムに故意にクレーズを生じさせるプロセスを模式的に示している。刃先で折り曲げながらフィルムあるいは繊維が移動するだけである。刃先では、応力の集中によりクレーズが発生し、クレーズの発生が弾性率の低下と集中した応力の開放を起こす。刃先でのクレージングと同時にその成長が止まるため、クラックから破断へと進展しない。その後、刃先が移動し再び応力の集中が起こる。

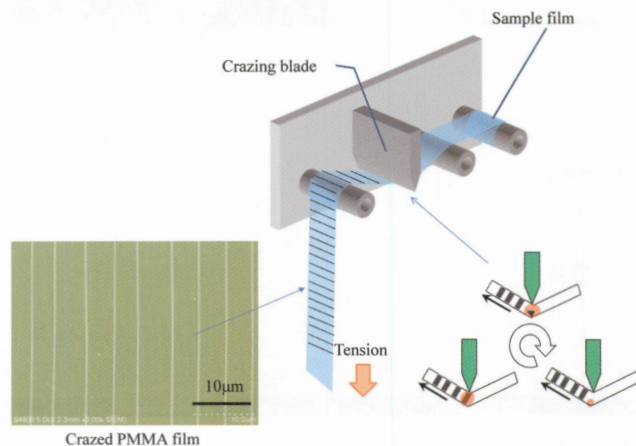


図1 クレージングによる多孔化プロセス：刃先に生じる応力の集中と開放の自発的の繰り返しにより左下の写真のようなクレーズ（白線）が生じる

\* Takeno, Akiyoshi  
岐阜大学工学部  
岐阜市柳戸 1-1 (〒501-1193)  
takeno@gifu-u.ac.jp  
2014. 3. 18 受理

この応力の集中と開放のプロセスは自発的に繰り返され、素材とクレージングの条件により決まる周期でクレーズ相が形成される。およそサブミクロンから数ミクロンの間隔で発生することが多い。このような延伸等に伴う不安定な変形挙動については、周期的なネッキング現象など古くから報告があるが<sup>9),10)</sup>、この方法では刃先のおかげで制御が容易である。図2は、このような方法で作製したPPフィルムの断面電子顕微鏡 (SEM) 写真である。若干蛇行するものの、幅 400 nm ほどのクレーズがフィルムの表裏を貫通している。その内部を拡大すると多数のポイドが観察できる。フィルムの表面には谷のようにクラックが存在するが、フィルムの破断強度にはほとんど影響を与えていない。この写真の条件の時に、直径 20 nm 程度のポイドが最も多く、直径 10~250 nm の範囲にわたっていた。図3は、処理時の応力および刃先でのフィルムの曲げ角度に対するクレーズ相の形態変化を示している。それぞれ光学顕微鏡により評価している。処理応力が高まると幅が増し間隔が狭くなるため、クレーズ分率は上昇する。このことは、クレーズ相が延伸されて成長することを否定している。しかし、光学的な観察では深さ方向の成長も幅として計測してしまうため、この点も考慮する必要がある。次に、処理角度をより鋭角にすると、処理応力の増加と同じ傾向を示す。刃先によるフィルムの曲げを、梁の3点曲げと考え整理すると、フィルム面に垂直に加わる応力によりクレーズ形態が決まることが分かる。クレーズ相の成長は、10~600 mm/min の処理速度において十分に早く、クレーズ分率にはほとんど影響しない。しかし、その形態には変化が表れ、クレーズ相は細くあるいは浅く、間隔は狭くなる。

### 2.3 クレーズ相への薬剤の閉じ込め

クレージングを応用した多孔化には、高分子の高次構造制御が欠かせない。この意味で、ファイバーのように繊維軸方向に高度に分子配向した素材にクレージングを起こすことは容易ではない。繊維に应用するにあたって図4のような装置を用意した。この装置は最高 10 m/min の速度で繊維を送ることができる。基本的にはフィルムに用いた装置と同様であるが、刃先でフィラメントが広がり、マルチフィラメントに対応が可能である。図4下の SEM 写真は、

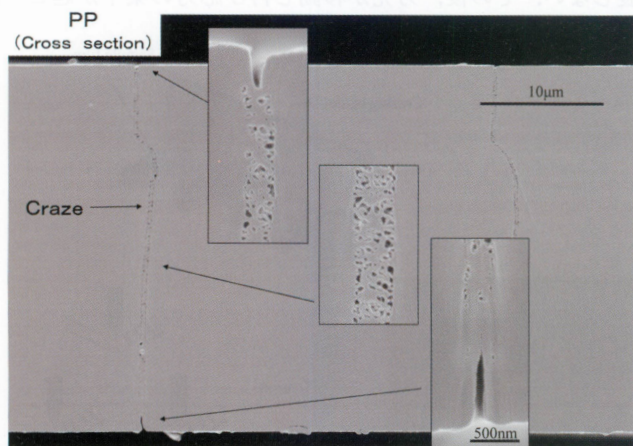


図2 クレーズが生じたPPフィルムの断面写真：写真上下に伸びる線状の部分がクレーズ相。内部はナノサイズの孔（ポイド）が生じている（処理能力、角度、速度：22 MPa, 80°, 20 mm/min）

PP繊維（株ナック）をクレージングした多孔繊維である<sup>11)</sup>。竹のように繊維軸に垂直にクレーズが生じているのが分かる。このクレーズ相も繊維の中心まで達している。PP繊維は岐阜県産業技術センターにお願いし、クレーズ発生応力が低くなるよう汎用品の中から分子量が低いPPペレットを用い、極力分子配向が起こらないよう紡糸条件を選定した。クレージングに用いた装置は、36本のマルチフィラメントを用いた。クレーズ相のポイドは連続泡となっているため、水蒸気は透過するが大気圧では水は浸透しない。薬剤を浸透させるには表面張力が低い液体を用いるなど若

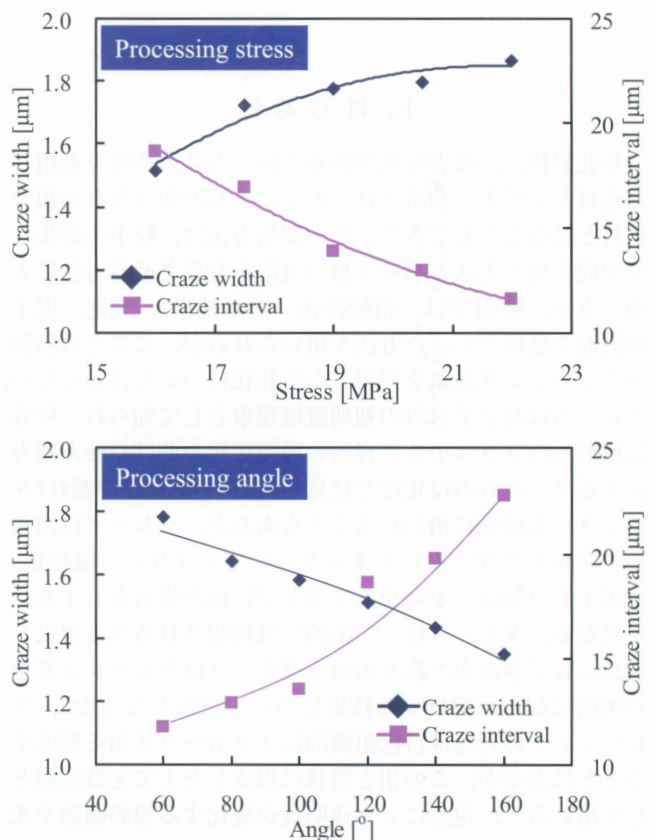


図3 クレージング時の応力および曲げ角度とクレーズ形態：PPフィルムに生じたクレーズ相の幅とその間隔の処理応力および曲げ角度に関する依存性を示している

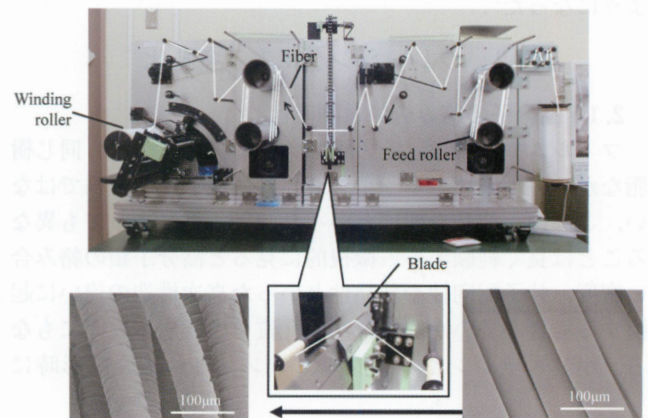


図4 クレーズ処理高分子ナノ多孔ファイバー製造装置：写真右から左へ繊維が移動する。繊維の経路を白線で強調してある。中央付近に繊維に曲げを加える刃がある

干の工夫が必要になる。PP 繊維は、電子線照射<sup>12)</sup>、超臨界流体、高分子ブレンドを用いるなど特殊な方法でしか後染めができない<sup>13)~16)</sup>。クレーズ相に色素を導入できれば後染めの可能性も高まる。試験的に PP 繊維のニットを作成し、中央部分のみクレーズ相を持つ繊維を使用したサンプルを用意した。このサンプル全体を染色して、所定の洗浄を行うと中央の多孔化した部分のみ色素が残った。ここで重要な点は、染色後は洗濯しても色落ちしないことである。この点については、後述する。

次に、ポイドに薬剤を入れるだけでなく、ポイドから薬剤を放出する例について示す。銀系ゼオライトを 5% 含む PP 繊維を用意し、硝酸処理後銀の溶出量を原子吸光法で定量した。その結果、多孔化していない PP 繊維では 0.013 mg と表面付近の銀が溶出したと考えられるが、クレーズ相を持つ場合は、0.11 mg と大幅に増加した。これは、繊維内部の銀イオンが溶出する経路ができたことを示している。多孔相には、外部から薬剤を取り込む役割と放出する役割を持たせることができる。

### 3. ボイド径の制御と機能化

#### 3.1 クレーズのヒーリングとポイド径の制御

クレーズングによって生じるポイド径は、クレーズング条件によってある程度は制御できる。一方、一度ポイドを作ってから後処理でポイド径を制御することは、薬剤を浸透してから、ポイドを閉じて放出を抑制することができる点から有用である。融点付近まで温度を上昇させればポイドが閉じるが、繊維としての形状が失われてしまうばかりか、200℃ 以上の高温に充填薬剤をさらすことになる。そこで、クレーズのヒーリング効果に着目した<sup>17)</sup>。クレーズは融点よりかなり低い温度で回復し消失してしまうことが知られている。クレーズ相を持つ PP は温度上昇によりプラスの熱膨張を起こすが、クレーズ相は 60℃ 付近から回復が始まり収縮するため、全体としては収縮する。このクレーズ相の回復は 100℃ 程度まで続く。この 60~100℃ の範囲がポイド径の制御範囲となる。図 5 は、PP などについて、温度上昇に伴うクレーズ幅の変化を示した図である。

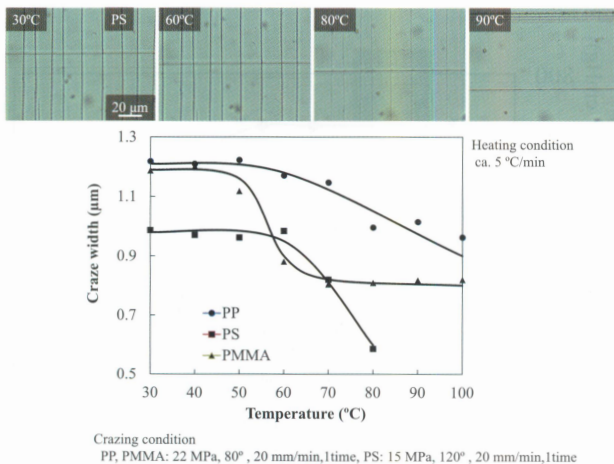


図 5 ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメタクリ酸メチルのクレーズ緩和：上の写真のように温度によりクレーズ相は消失する。多くの高分子が 60℃ 付近で消失する

多くの高分子で 60℃ 付近から回復が始まる。このように、融点やガラス転移温度より低温でポイドの収縮と回復を実現できる。

#### 3.2 ポリプロピレン繊維への酵素の固定

クレーズの性質から、熱に弱い揮発性が高いなど、溶融練り込みが難しい薬剤を担持することができる。そこで、PP 繊維へのリパーゼの固定を行った。疎水性の強い PP 繊維をリパーゼ水溶液に浸してもポイドに浸透することはない。そこで、一度エタノールを浸透させたのち、水溶液に浸すことで、エタノールとリパーゼ水溶液を置換しリパーゼを導入する。図 6 は得られた繊維表面のリパーゼ活性を試薬色から評価し、熱処理温度との関係を示している。上のグラフの縦軸は、洗浄 1 回後の 20℃ における繊維表面の酵素反応を 100 とし、以降はその比率で表している。繊維は、純水中に浸して洗浄を繰り返し、最終的に 5 回洗浄を行う。下のグラフは酵素の溶出量を示しており、洗浄に用いた純水の酵素反応である。洗浄 1 回目ではすべての繊維と洗浄水に酵素反応があり、表面にリパーゼが残存していることが分かる。しかし、5 回洗浄をおこなうと繊維表面のリパーゼは洗い流され、特に 20~50℃ の範囲では洗浄水にもリパーゼが見られなくなり、ポイド内のリパーゼも洗い流されたことが分かる。しかし、クレーズのポイド径が縮小する 60℃ 付近から 5 回洗浄水にリパーゼの活性が見られるようになり、同時に繊維表面の活性も高止まりしている。リパーゼの流出が抑制され、5 回洗浄後も徐放が続いていることが分かる。さらに、熱処理温度 90℃ に達すると、表面の付着が残る 1 回洗浄を除くと洗浄水へのリパーゼの溶出が止まるが、繊維表面の酵素活性が高い状態が続く。溶出がほとんど止まり、繊維表面にリパーゼが留まっていることが分かる。図 7 に同様の実験をポリエステル繊維について行った結果と合わせてまとめた。

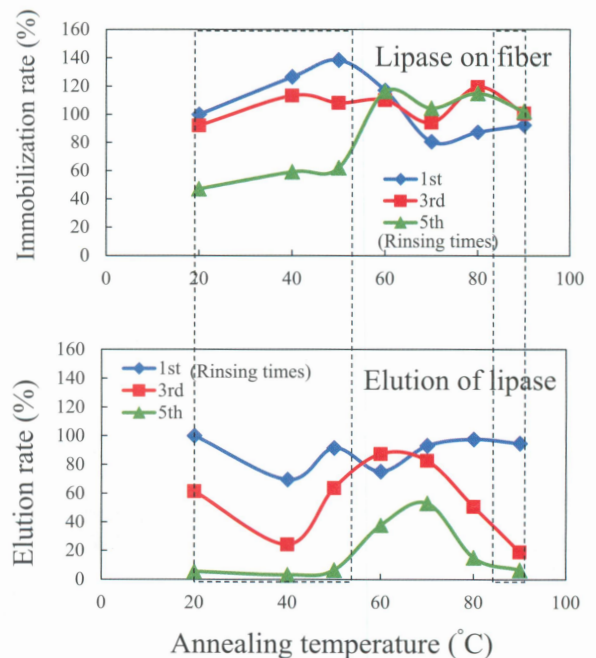


図 6 リパーゼ担持 PP 繊維の徐放性：上の図は PP 繊維に残るリパーゼ量を示し、下図は水中へ溶出するリパーゼ量を示している

## 4. 電池セパレータへの応用

### 4.1 クレーズによる多孔化フィルムの透過性

リチウムイオン電池等の高出力電池は、主に正極、負極、セパレータから構成されている。セパレータは、正極材と負極材を隔離し、イオンを通過させる役割を持ち、電池の特性と安全性にかかわる重要部材である。セパレータには、膜の電気的絶縁性、電解液に対する化学的および電気化学的安定性、イオン透過性、力学的強度、孔閉鎖によるシャットダウン性能、細孔径の均一性などが必要である。これらの要求を満たすため、ポリオレフィン系樹脂が用いられることも多く、延伸により多孔化されたPPフィルムや、三相構造 (PP/PE/PP) のフィルム、不織布などがある<sup>18)</sup>。電池セパレータ用途として、クレーズを用いた多孔フィルムの例はないが、比較的強くクレーズを生じさせた条件 (処理応力 22 MPa, 処理速度 20 mm/min) の場合に、ヤング率は約 1/8 と大幅に低下するものの、破断強度の低下は最大 10% ほどであり、突刺強度や圧縮強度も市販セパレータフィルムと同等かそれ以上である。よって、イオンの透過性が十分であれば検討の価値がある。

クレーズは、処理時の局所的な曲げにより外周側から発生し徐々に深さ方向に成長する。クレーズ相が裏面に達すると急激に気体透過性が向上するが、これは連続気泡を持つPPの場合であり、ポリスチレンなどでは、独立気泡となる<sup>19)</sup>。イオンの透過性は気体の透過性評価が目安となる。クレーズしたPPフィルム (処理応力 16 MPa, 処理速度 50 mm/min) の気体透過係数は  $55 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$  であった。この値は、比較に用いた延伸法によるセパレータの気体透過係数  $781 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$  に比べて劣ることが分かる。比較したセパレータのボイド率は 50% 近くであるが、縞状に生じたクレーズ相の体積分率は数%、ボイド率では約 1% と低い。そこで、非クレーズ領域を除きクレーズ相の透過率を求めると  $741 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$  と、十分な透過性を持つことが分かる。このフィルムの透過性を高めるためには、クレーズ相の透過率およびその分率を高める必要がある。クレーズ条件として、速度、角度、温度および張力を変えることができ、処理時の張力を高くすると、クレーズ分率は高くなりこれと比例して気体透過性も高くなる。そこで、温度を除く条件を最適化したフィルムを作成したところ、気体透過率は  $626 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$  となり、市販品の Celgard 2400<sup>®</sup> などと同等の値となった。

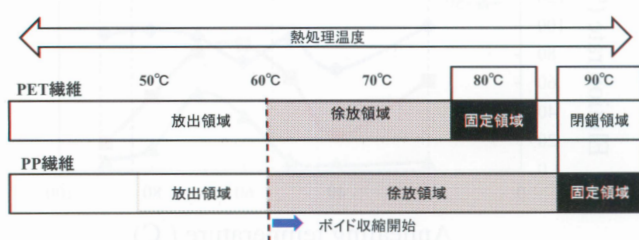


図7 熱処理によりパーゼをクレーズ内に担持した繊維：PET繊維もPP繊維も60°C付近から孔が閉じ徐放性からほぼパーゼが溶出しなくなる

### 4.2 シャットダウン特性

日用品に組み込まれるリチウムイオン電池のセパレータには、シャットダウン機能を持つものが多い。電池が加熱した場合に、セパレータの孔が閉鎖しイオンの流れを遮断するものである。例えば延伸法で作製したPPセパレータの場合、フィルムは100°Cを超えたあたりから透過率の減少が始まり150°Cでほぼシャットダウンが終了する。孔の閉鎖は電池温度が融点に近づくことで融解を伴いながら達成される。この時、フィルム自身の強度も大幅に低下し、電極の短絡の危険も生じる。一方、クレーズを利用したセパレータフィルムの場合、前述したように融点よりかなり低い温度でボイドの閉鎖が起こる。そのため、図8に示すように、透過率は60°Cから急激に低下し80°Cでは、ほぼ完全にシャットダウンが完了し、この時、フィルムの形状にはほとんど変化がない<sup>20)</sup>。

### 4.3 独立した多孔層

縞状に生じたクレーズ相は、それぞれ独立した多孔層を形成している。そのことを示す実験を図9に示した。ボルタ電池を、針状の銅および亜鉛電極で形成した。グラフの縦軸は起電力を示し、セパレータフィルムの表裏に位置する針電極が対面している状態から一方の電極だけフィルム上を並行に移動させる。この時、クレーズ層を持つセパレータは、層を横切るように移動する。その結果、通常のセパレータでは、30 mm程度電極が離れるまで電圧が発生するが、クレーズによるセパレータは1 mm移動すると電圧がゼロとなる。針先の直径が約φ1 mmであることを考えると、電極が対面しなくなると直ぐにイオンは非クレーズ領域で絶縁されてしまうことが分かる。これは、1 mmの長さに100個の電池セルが並列に接続された状態に相当する。そこで、一枚のセパレータ上に極性が反対向きとなる電極を1 mm離して取り付けたと、それぞれから電圧が発生することが確認できた。このクレーズによるセパレータを用いて実際にコイン型リチウムイオン電池を作成し、容量維持率等を測定しても十分な性能を示すことが分かっている。電池用セパレータとして実際に利用するためには、シャットダウン温度が低い点や耐久性等検討しなければならない課題も多いが、用途によっては利用価値

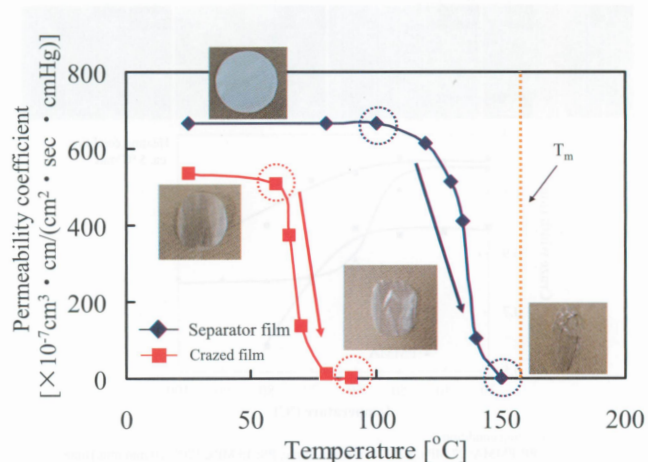


図8 セパレータのシャットダウン特性：クレーズによるセパレータは低温で確実にシャットダウンが起こる。融解を伴わないため、シャットダウン後のフィルムに形状変化はない

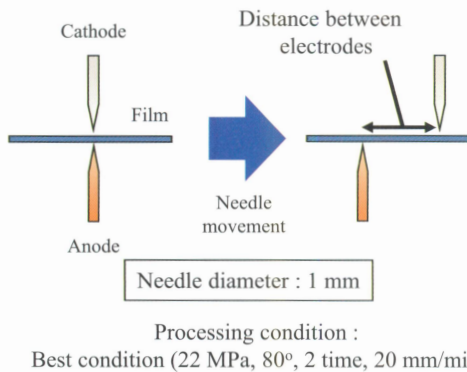
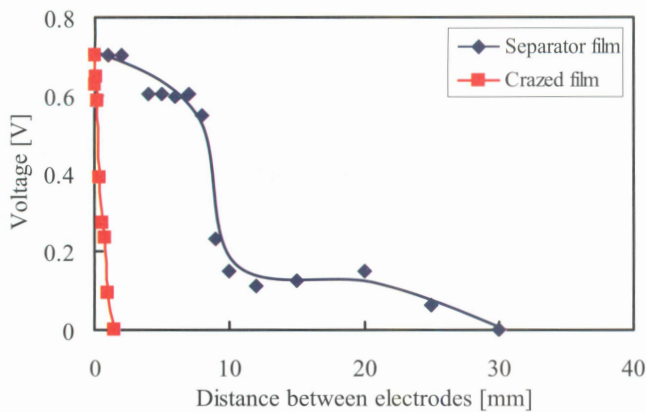


図9 独立性多孔相を持つセパレータ：クレーズによるセパレータは、独立した縞状多孔相であるため、対電極の位置がわずかにずれると電圧が生じない

がる。

最後に本研究の多くは、文部科学省の東海広域ものづくりクラスターの研究テーマとして行ったものである。繊維の紡糸では岐阜県産業技術センター、電池の評価ではホンダ技術研究所、クレーズ相の電子顕微鏡写真ではファインセラミックスセンター ナノ構造研究所にご協力を頂いた。ここに感謝する。

#### 参考文献

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) Takeno, A., Yoshimura, M., Miwa, M., and Yokoi, T. : *Sen-I Gakkaishi*, **57**(11), 301 (2001)

4) Volkov, A. V., Tunyan, A. A., Moskvina, M. A., Dement'ev, A. I., Yaryshev, N. G. Volyns A. L. kii, and Bakeev, N. F. : *Polymer Science Series A*, **53**(2), 158 (2011)

5) Zhu, W., Zhang, X., Zhao, C. T., Wu, W., Hou, J. A. and Xu, M. : *Polymers for Advanced Technologies*, **7**(9), 743 (1996)

6) Chu, F., and Kimura, Y. : *Polymer*, **37**(4), 573 (1996)

7) Wu, S. H. : *Polymer International*, **29**(3), 229 (1992)

8) Wu, S. H. : *Polymer Engineering and Science*, **32**(12), 823 (1992)

9) Pakula, T. and Fischer, E. W. : *J. Polym. Sci. : Polymer Physics Edition*, **19**, 1705 (1981)

10) Takahiro, M. and Kobunshi, R. : **59**(9), 517 (2002)

11) Takeno, A., Miwa, M., Yokoi, T., Naito, K. and Ali Akbar, M. : *Journal of Applied Polymer Science*, **128**(6), 3564 (2013)

12) Kim, H. and Bae : *Fibers and Polymers*, **10**(3), 320 (2009)

13) Akrman, J. and Prikryl, J. : *J. Applied Polym. Sci.*, **62**(1), 235 (1996)

14) Miyazaki, K., Isao, abata, T. and Hori, T. : *Coloration Tech.*, **128**(1), 51 (2012)

15) Bach, E., Cleve, E., and Schollmeyer, E. : *J. the Textile Institute*, **89**(4), 657 (1998)

16) Burkinshaw, S. M., Froehling, P. E. and Mignanelli, M. : *Dyes and Pigments*, **53**(3), 229 (2002)

17) Volynskii, A. L. and akeev, F. B. N. : *Polym. Sci. Ser. A*, **51**(10), 1096 (2009)

18) Zhang, S. S. : *J. Power Sources*, **164**(1), 351 (2007)

19) 武野明義, 鏡織恵, 内藤圭史, 三輪實 : 高分子論文集, **70**(1), 1 (2013)

20) 内藤圭史, 武野明義, 笹川翔, 三輪實, 高橋紳矢 : 高分子論文集, **70**(1), 1 (2013)