



●超高分子量メタロセン PE の樹脂配合および成形条件の微多孔膜物性への影響

高分子材料研究所 高性能材料グループ

清水 由惟

若林 保武

高分子材料研究所

阿部

成彦

1. 緒言

超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) は、分子量 100 万以上のポリエチレン (PE) を指し、分子量数万から数十万程度の通常の PE よりも分子量が高いことから、優れた力学特性を持っており、摺動部材、繊維およびリチウムイオン電池 (LIB) のセパレータ膜¹⁾として用いられる。その中でも、スマートフォン・タブレット端末や電動工具、電気自動車向け LIB 用セパレータとして、近年需要が拡大している。電気自動車や大型蓄電デバイス向けの LIB は、高容量化が求められており、それに伴い、電解液量や貯蔵エネルギー量が増加するため、より高い安全性が必要である。LIB は過充電や劣化等が原因で負極にデンドライトが析出し、これがセパレータ膜を破膜して内部短絡が生じる。そのため、電池の安全装置であるセパレータ膜の強度向上が必要である。

セパレータ膜の製造方法としては、乾式法と湿式法の 2 種類に大別される^{2), 3)}。乾式法は、まず溶融させた樹脂に対してロール成形やインフレーション成形を行い、高度に配向させたフィルムを作製する。得られたフィルムに対して、一軸延伸を施しラメラ間を開裂させて細孔を形成し、微多孔膜を作製する。この方法は、コストに優位性があるが、セパレータ物性の制御が困難であることが課題である。一方湿式法では、まず流動パラフィン等の可塑剤と樹脂を溶融混練にて混合し、プレス成形やロール成形によりシートを作製する。このシートに対して、同時あるいは逐次にて二軸延伸を行い、延伸膜を作製する。次に、塩化メチレン等の薬剤を用いて可塑剤を除去し、乾燥および熱固定を経て微多孔膜を作製する。配合する樹脂および可塑剤や、成形条件など、様々な制御因子があるため、多様な微多孔膜を作製することができる。

現在、市販されている UHMWPE はチーグラ触媒により製造される。チーグラ触媒は複数種の活性点を含むために分子量分布が広く、メタロセン触媒は活性点が 1 種類のため分子量分布が狭い特徴をも

つ。通常分子量 PE において、メタロセン触媒で合成した PE は、チーグラ触媒品よりも強度面で優位性を示すことが知られている^{4), 5)}。弊社では、メタロセン触媒にて合成した UHMWPE を開発しており、チーグラ触媒にて合成したものよりも溶融延伸物の破断強度が向上したことを報告した⁶⁾。したがって、成形工程に延伸を含む微多孔膜において、メタロセン UHMWPE は高強度化が期待できる。

本報告では、メタロセン触媒で重合した UHMWPE を用いて、湿式法にて作製した微多孔膜について、膜物性の延伸温度の影響について検討した。なお、本技術の目的は、技術革新の基盤を作ることであり、セパレータ膜の高性能化による LIB 性能の向上に貢献することを目指す。

2. 実験

2.1 試料

試料として、弊社にて測定した粘度平均分子量 (M_v) が 40 万および 300 万の弊社メタロセン PE (m-PE)、公称分子量が 60 万および 150 万の他社市販チーグラ PE (z-PE) を用いた。また、可塑剤として流動パラフィン (モレスコホワイト P-350P、株式会社 MORESCO 製) を用いた。

2.2 微多孔膜の作製

PE と流動パラフィンをラボプラストミル (株式会社東洋精機製作所製) に投入し、210℃にて 15 分間混練した。得られた混練物を、圧縮成形機 (株式会社神藤金属工業製) を用いて、200℃にて 5 分間保持した後に、10MPa の圧力で溶融プレスを 5 分間行った。その後室温まで冷却し、シートを作製した。混練物の樹脂および流動パラフィンの配合比率を表 1 に示す。

得られたシートを二軸延伸装置 (株式会社東洋精機製作所製) にて延伸し、延伸膜を作製した (図 1)。延伸は逐次二軸延伸にて行い、延伸温度は 90 ~ 115℃、延伸倍率 (MD × TD) は 6 × 6、延伸速度は

表1 混練物の樹脂および溶剤の配合比率

分子量 (Mv)	配合比率 [wt%]					
	m-PE		z-PE		流動パラフィン	
	40万	30万	60万	150万		
単品	30				70	
微多孔膜			30		70	
ブレンド	10		20		70	
微多孔膜			20		10	70



図1 二軸延伸装置

8 m/min.とした。この時、MDは一軸目、TDは2軸目の延伸方向を指す。得られた延伸膜を塩化メチレンに3分間浸漬させた後に、40℃にて15分間乾燥させて120℃にて10分間熱固定を行い、微多孔膜を作製した。

2.3 膜物性評価

微多孔膜を8cm四方に切り出し、透気度、突刺試験および空隙率測定を行った。透気度は、ガーレ式デンスオメーター（株式会社東洋精機製作所製）を、突刺試験はストログラフ（株式会社東洋精機製作所製）を用いた。空隙率は、重量気孔率法から算出した。作製した微多孔膜のTDに並行して端部ならびに中央部とし、それぞれの膜厚測定により微多孔膜の膜厚均一性を評価した。

微多孔膜から、ダンベル型試験片（JISK6301、

No.2）を切り出した。これに対し、テンシロン万能試験機（株式会社ボールドウィン製）を用い、23℃、200 mm/min.にて引張試験を行った。

微多孔膜の細孔状態について、BELSORP-mini II（日本ベル株式会社製）を用いて、窒素ガス吸脱着測定により評価した。微多孔膜の結晶状態について、SmartLab（株式会社リガク製）でCuK α 線を用いて調査した。

3. 結果と考察

3.1 微多孔膜の膜厚

異なる延伸温度で成形した単品およびブレンド微多孔膜について、膜厚を測定した（図2）。z-PEは延伸温度によらず膜厚はほぼ一定だったが、m-PEは延伸温度が低くなると薄膜化した。延伸温度が低くなると分子鎖運動性が低下し、流動パラフィンとの親和性が低下したためと推測する。このことから、低温で延伸するとシートから排斥される流動パラフィン量が増加し、シートの体積が減少したため、微多孔膜が薄膜化したと考えられる。m-PEはこのような傾向を示した一方、z-PEは分子量分布が広く、低分子量成分が多いことから、低温でも流動パラフィン親和性が高いため、延伸温度の膜厚への影響が小さかったと考えられる。また、微多孔膜の端部と中央部の膜厚差におい

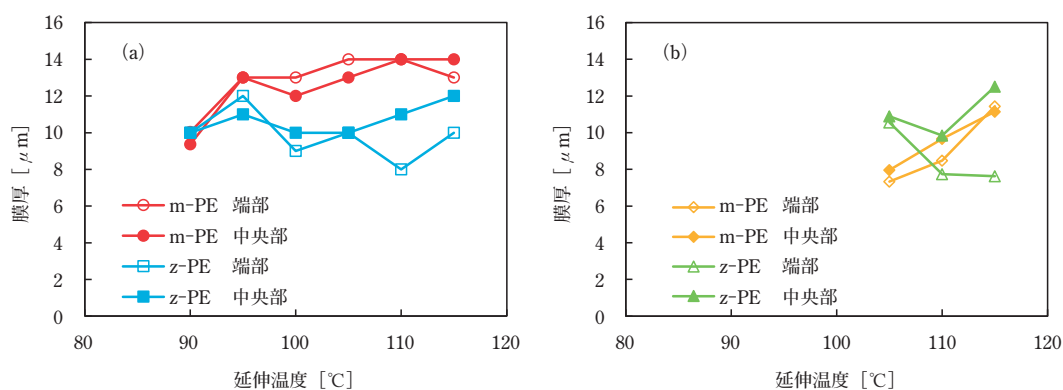


図2 微多孔膜の膜厚測定結果 (a: 単品、b: ブレンド)

て、m-PEは延伸温度の影響は小さいが、z-PEは延伸温度が高くなると膜厚差が大きくなった。このことから、m-PEはz-PEよりも膜厚均一性が高いことが示唆された。m-PEは分子量分布が狭く延伸による応力が均一に伝達し、端部と中央部が均一に延伸されるので、m-PEの微多孔膜は膜厚均一性が高いと考えられる。またz-PEは、延伸温度が高くなると低分子量成分の分子運動性が向上するために延伸応力が均一に伝達しにくくなり、膜厚均一性が低下したと考えられる。

3.2 微多孔膜の膜構造

まず、微多孔膜のSEM観察により、微多孔膜に細孔があることが確認できた(図3)。次に、単品およびブレンド微多孔膜の透気度および空隙率を図4に示す。使用樹脂や配合方法によらず、延伸温度が高くなると、空隙率は増加し、透気度は低下した。空隙率の変化は、延伸温度の流動パラフィン親和性への影響によるものと考察している。延伸温度の高温化により流動パラフィン親和性が向上するため、延伸過程にてシートに保持される流動パラフィンが増加する。ここで、微多孔膜の空隙は流動パラフィンが洗浄工程で除去されることにより形成されることから、流動パラフィン保持量の多い高温で延伸した微多孔膜は空隙が

増加したと考えられる。ブレンド微多孔膜において、m-PEは空隙率が顕著に低かった。これは高分子量成分の分子量が高く分子量分布が狭いため、流動パラフィン親和性が顕著に低下したためと考えられる。

また、微多孔膜の細孔分布測定により、細孔状態の空隙率および透気度への影響について検討した(表2)。ブレンド微多孔膜において、z-PEは延伸温度が高くなると比表面積はほぼ同等のまま細孔径が増加した。したがって、z-PEでは延伸温度は細孔サイズへの影響が大きいことが示唆され、空隙率が変化せずに透気度のみ変化した要因と考えられる。m-PEは延伸温度が高くなると比表面積および細孔径がともに増加したことから、細孔数と細孔径がともに変化したために空隙率と透気度が変化したと考えられる。

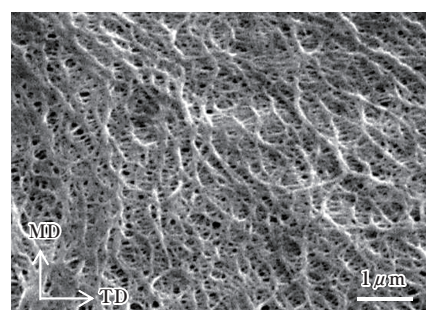


図3 ブレンド微多孔膜 (m-PE) のSEM観察像

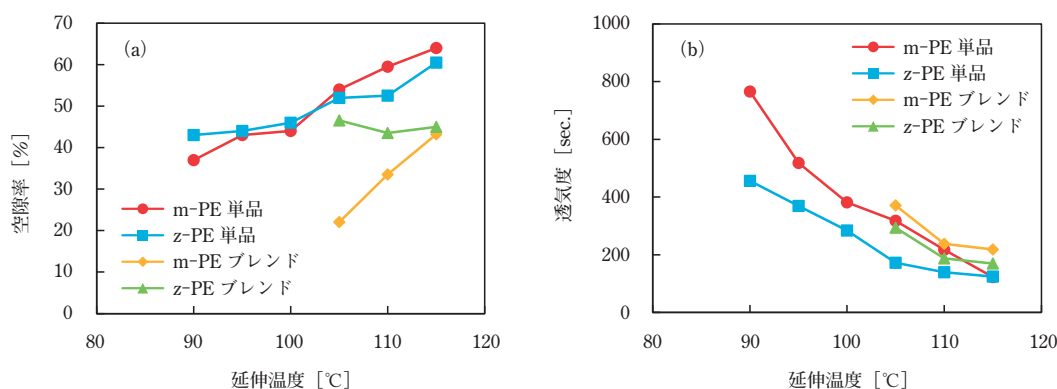


図4 微多孔膜の空隙率(a)と透気度測定結果(b)

表2 ブレンド微多孔膜の細孔分布測定結果

樹脂	延伸温度 [°C]	比表面積 [m ² /g]	細孔径 [nm]
m-PE	105	54.1	44.1
	110	61.1	51.1
	115	66.9	59.0
z-PE	105	55.5	51.1
	110	59.5	59.0
	115	59.7	78.0

3.3 微多孔膜の機械物性

単品およびブレンド微多孔膜の突刺試験および引張試験結果を図5に示す。まず、突刺試験において、単品微多孔膜では、m-PEおよびz-PEのいずれも、延伸温度が低くなると強度が向上した。一方、ブレンド微多孔膜では、z-PEは延伸温度を変えても強度は変化しなかったが、m-PEは延伸温度が低くなると突刺強度が顕著に向上し、他のサンプルよりも高強度だった。引張試験において、z-PEは延伸温度に関わらず

引張強度はほぼ一定だったが、m-PEは延伸温度が低くなると強度が向上し、突刺試験と同様にブレンド微多孔膜が最も強度が高かった。微多孔膜の機械物性への結晶状態や配向状態による影響を把握するために、延伸温度や使用樹脂の影響が明瞭だったブレンド微多孔膜について、DSC測定およびWAXD測定を実施した(図6、7)。プレスシートおよび微多孔膜のDSC測定では、使用樹脂および延伸温度の融点への影響は見られなかった。同様に、WAXD測定においても、

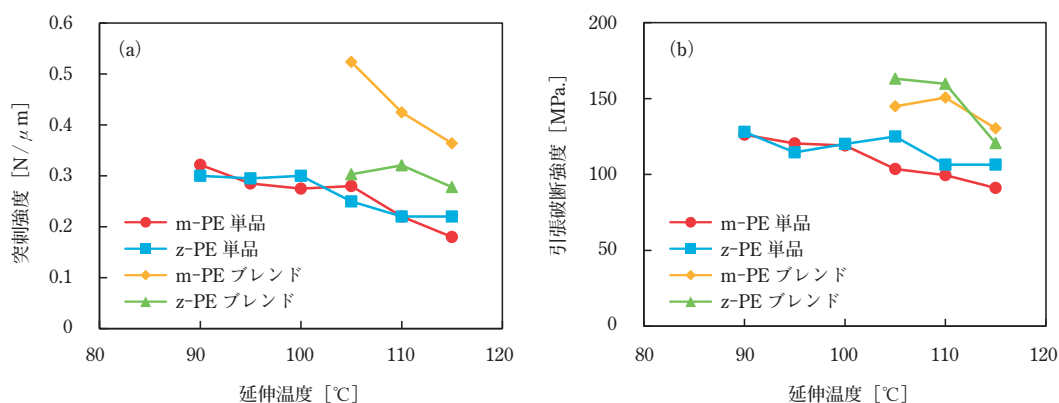


図5 微多孔膜の突刺試験 (a) および引張試験結果 (b)

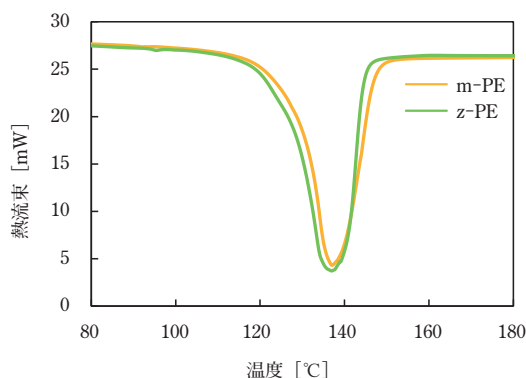


図6 ブレンド微多孔膜のDSCパターン

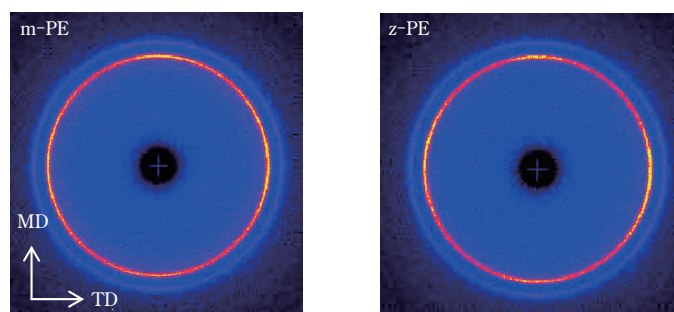


図7 ブレンド微多孔膜のWAXD像

表3 ブレンド微多孔膜のWAXD測定結果

樹脂	延伸温度 [°C]	結晶化度 [%]	(110)配向度 [%]	
			MD ¹⁾	TD ²⁾
m-PE	105	53	68	83
	115	59	67	85
z-PE	105	55	66	82
	115	60	68	84

1) TD への反射から算出

2) MD への反射から算出

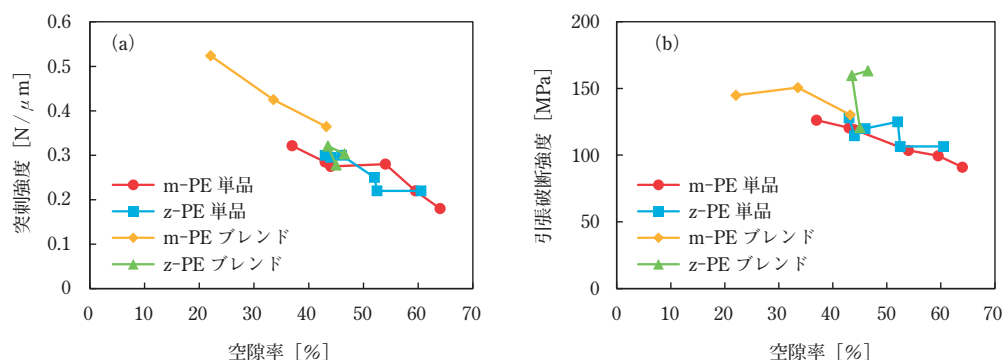


図8 微多孔膜の突刺強度の空隙率への影響 (a) および引張破断強度の空隙率への影響 (b)

配向度への延伸条件の影響は不明瞭だった。結晶化度は、樹脂によらず、延伸温度が高くなるとわずかに増加した(表3)。以上より、機械物性への結晶状態および配向状態の影響は不明瞭であった。ここで、これまで取得してきた微多孔膜物性のうち、機械物性と同様に延伸温度の影響があった空隙率に着目した。空隙率の機械物性への影響を把握するために、空隙率に対して突刺強度および引張破断強度をプロットしたところ、比較的直線的な相関関係が得られた(図8)。したがって、今回の検討においては、機械強度は空隙率の影響があることが示唆された。

4. まとめ

超高分子量メタロセン PE 微多孔膜物性への延伸温度の影響について検討した。他社市販 PE は延伸温度の高温化により膜厚均一性が低下したが、メタロセン PE は他社市販 PE に対して分子量分布が狭く、シートへより均一に延伸応力が伝達したため、延伸温度によらず高い膜厚均一性を維持した。また、ブレンド微多孔膜において、メタロセン PE は延伸温度が高くなると、延伸膜に含有される流動パラフィン量が増加したため、微多孔膜の空隙率が増加した。機械強度においては、すべてのサンプルで延伸温度が低くなると強

度が向上し、ブレンド微多孔膜のメタロセン PE は顕著に高強度化した。

今回の検討では、弊社メタロセン PE は他社市販 PE よりも、延伸温度の膜物性への影響が大きいことが判明し、成形条件の最適化により、微多孔膜のさらなる高強度化や高性能化が期待できることから、さらに検討を進めたい。

5. 参考文献

- 1) P. Arora, Z. J. Zhang, Chem. Rev., 104, 4419 (2004)
- 2) 串崎義幸、池田圭介、成形加工、31、12 (2019)
- 3) 吉野 彰、機能紙研究会誌、54 (2015)
- 4) 近藤晴彦、高分子、46 (1997)
- 5) 佐々木俊夫、常法寺博文、高分子、42 (1993)
- 6) 稲富 敬、長谷川彩樹、池田隆治、若林保武、阿部成彦、東ソー研究・技術報告、58 (2014)

