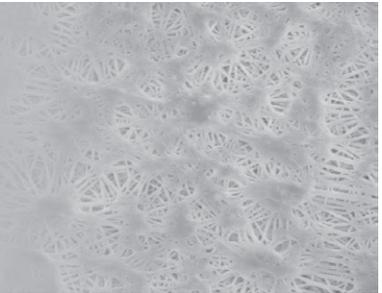


プラズマ重合による 多孔質PTFEの表面処理



日本バルカー工業株式会社
研究開発部 研究グループ
油谷 康
中川 智洋

Expanded polytetrafluoroethylene (ePTFE) shows unique properties, such as high permeability, precise separability, low dielectric constant, thermal stability, excellent chemical inertness and low surface energy. The microscopic pores of ePTFE allow gas or vapor to pass through while trapping particles. Therefore it has been widely used in fabrics, electronic and electrochemical materials, microfiltration items, surgical products, sealants, and venting products. Moreover, its features and functions in those applications are improved by modifying its surface in ways such as coating, holding or filling the pores. In some applications, however, the highly hydrophobic surface of ePTFE becomes a disadvantage. Therefore, various methods have been studied to give it a hydrophilic surface.

In this study, the vacuum-plasma polymerization treatment was applied to modify ePTFE from a hydrophobic to a hydrophilic material with 2-propyn-1-ol (propargyl alcohol). FTIR-ATR and SEM were used to examine the modified ePTFE to determine its properties such as wettability, pore distribution, and water permeability.

FTIR-ATR spectra of the plasma-polymerized surface of ePTFE showed an absorption peak ascribed to a hydroxyl and carbonyl group. After ultrasonic cleaning in acetone for 20min and air heating at 200°C for 1h, no conspicuous change was found at those absorption peaks. The polymerized layer showed durability in the specified conditions. According to SEM observation after plasma-polymerization, the fibril and node structures of ePTFE were covered with a polymerized layer. After plasma polymerization, the water contact angle was decreased to 53° from 147°, and the initial penetration pressure of water was decreased approximately 30% compared with those of ePTFE without treatment.

Keywords:

Expanded polytetrafluoroethylene, Plasma polymerization, Hydrophilic polymer, Surface modification, Contact angle, Water permeability

1. はじめに

ふっ素樹脂であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を延伸すると、鳥状に分布するノードと延伸方向に配向したフィブリルからなる多孔質 PTFE (expanded PTFE: ePTFE) が得られ Fig.1、延伸率や焼成条件等により孔径の調整ができる¹⁾。この ePTFE は、PTFE が持つ耐熱性、耐薬品性、

耐候性、撥水・撥油性、低摩擦などの特性に加え、連続貫通多孔質構造を有することから、液体や気体の透過や空気層を利用した低誘電率化など、PTFE に新たな機能を付加した材料となる。用途例として主に、分離・ろ過用途 (液体フィルター、エアフィルター、バグフィルター)、通気・透湿・防水・防液用途 (電池用撥水膜、オイル保持カバー)、低誘電率用途 (電線・回路基板) などがある。ePTFE の孔径、

空孔率、厚さなどのコントロール、他素材との複合化を組合せることで用途に適した性能を発揮することができ、前報ではダイレクトメタノール型燃料電池 (DMFC) に用いる気体-液体分離膜への適応可能性について紹介した²⁾。

これら用途の中で ePTFE を水系の液体フィルターとして用いる場合、疎水性のために多孔質構造内を水が透過しにくく水系の分離膜に適用する場合には何らかの親水化処理が行われ、一般にはイソプロパノール (IPA) 等の水に可溶性の有機溶媒を多孔質構造内に含浸させた後、水で置換することで親水化する手法が広く用いられている³⁾。しかし、この方法は膜が乾燥すると親水性が失われ、透過流量 (フィルター性能) が低下してしまう。従って、乾燥時でも親水性を保持することが必要となる。

ePTFE に親水性を付与する手法としてポリビニルアルコール等の親水性樹脂をコーティングにより固定する手法⁴⁾が知られているものの、ePTFE 膜の耐薬品性・耐熱性はコーティング材料に依存することとなる。また、コーティングを行うことでの孔径変化も懸念され、ePTFE のもつフィルター性能に影響を及ぼす可能性がある。故に、親水材料には耐久性が求められ、親水付与工程の前後で孔径分布等が変わらないことが必要となりうる。

その他の親水化法としてプラズマを利用して表面に親水基を導入する手法などが挙げられるが、表面分子鎖の反転を伴った表面構造変化がおこり、時間経過とともに表面が疎水化することが知られている⁵⁾。但し、プラズマ処理の中でもプラズマ重合は、有機モノマーをプラズマ下で重合させ、基材表面に親水膜を形成できることから、上述の時間経過による構造変化が生じ難い手法である。プラズマ重合物はランダムな位置の原子がラジカル化して化学結合を伸ばしているため、直鎖だけでなく環状、架橋など種々構造を有する重

合物となり、化学耐久性等の観点でも優位である。また、有機モノマーは液体や気体 (蒸気) の状態で ePTFE に導入できることから、液体コーティングとプラズマ重合を組み合わせた ePTFE 膜全体の親水化や、気体流入によるプラズマ重合で膜表面または膜全体への親水性付与ができる。膜表面のみ親水化を行えば、仮に親水化部分に孔径変化が生じて膜全体としての孔径変化は小さく、結果として ePTFE の孔径を変えずに親水性を付与できると期待される。

本報ではプラズマ重合処理した ePTFE 膜のキャラクターゼーション、フィルター性能 (透水性) 評価および重合膜の耐薬品性・耐熱性について検討したので報告する。

2. 実験

2-1 処理基材

ePTFE とガラス不織布を周辺部のみ接着させた積層シートを作成し PTFE の融点未満 (260℃) の温度で加熱処理したものを基材とした⁶⁾。

2-2 表面処理方法

ePTFE の改質は、前報^{7),8)}に習い、13.56MHz の高周波を用いた平行平板型の低温プラズマ処理装置により行った。系内を排気減圧した後、関東化学 (株) 製の特級試薬、2-プロピル-1-オール (CH₃CH₂CH₂OH) をモノマーとしてプラズマ重合処理を行った。モノマーガスは流量調節を行い、系内の真空度を 0.3Torr に制御して、プラズマ密度 0.5W/cm² 条件下で 10 分間重合させた。

2-3 評価

プラズマ処理後のシートからガラス不織布を取り除き、ePTFE の分析を行った。

生成したプラズマ重合膜の表面構造は、赤外分光スペクトル (FT-IR ATR, PerkinElmer 製、Spectrum100)、走査型電子顕微鏡 (SEM, (株) 日立ハイテクノロジーズ製、S-3400N) を用いて分析した。

重合膜の耐薬品性はプラズマ重合処理後の ePTFE を蒸留水、アセトンで 20 分間超音波洗浄し乾燥させた後の表面を、耐熱性については 200℃ で 1h 保持後の表面を FT-IR にて分析することで評価した。

表面の濡れ性は、液滴法による接触角計 (協和界面科学 (株) 製、CA-X 型) を用いて評価した。蒸留水約 3μl を固定したマイクロシリンジから試料表面に滴下し、30 秒後に液滴の直径、高さを読み取り、接触角を算出した。

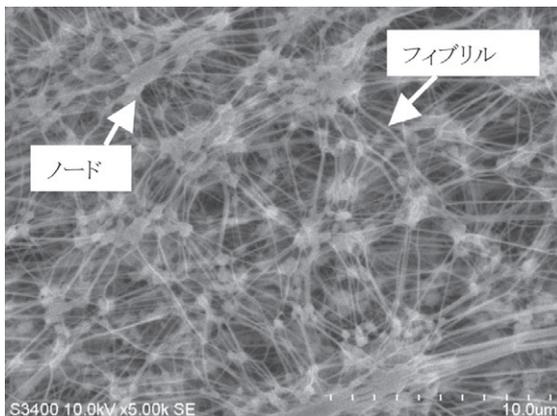


Fig.1 ePTFEの構造図

孔径測定はバブルポイント法により測定 (Perm-Porometer, Porous Materials, Inc. 製)、試液は Galwick (15.9dyn/cm) を用いた。また、同装置を用いて透水性を評価した。ePTFE 上部を純水で満たし、0.2psi/sec の条件 (ステップ圧) で水圧を増大させて、水が透過し始めた圧力を初期透過圧力とした。

3. 結果と考察

3-1 プラズマ重合膜の構造

未処理 ePTFE とプラズマ処理 ePTFE の IR スペクトルを Fig.2 に示す。プラズマ重合物の構造中に水酸基、カルボキシル基を含むことが分かる。一方 C-F 吸収ピークは減少した。尚、プラズマ処理 ePTFE を裏返して分析した場合、未処理 ePTFE と同じ吸収スペクトルを示した。したがって、膜表面 (片面) にもみプラズマ重合膜を付与できたと考えられる。

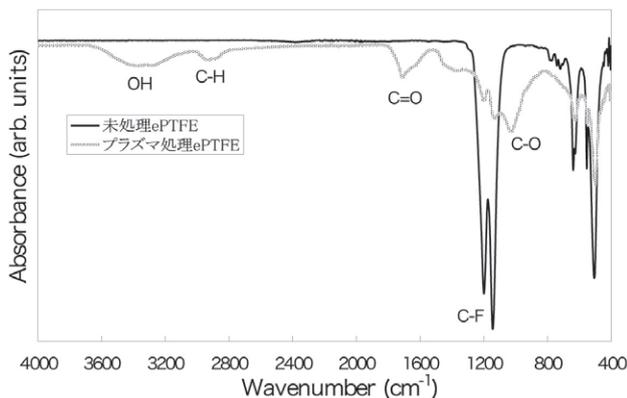


Fig.2 プラズマ重合膜のIRスペクトル

3-2 プラズマ重合膜の耐久性

プラズマ重合膜を、蒸留水、アセトンに浸漬し 20 分間超音波洗浄した後の表面および大気下 200°C で 1h 保持後の表面を FT-IR で分析した結果を Fig.3 に示す。いずれの溶液についても、浸漬後も重合膜の吸収ピークが確認できた。また、200°C 保持後も大きな違いは無かった。これらのことから、蒸留水・アセトンに対する耐薬品性と、200°C 耐熱性を有することが示唆される。

3-3 プラズマ処理 ePTFE 膜の評価

Fig.4 に未処理 ePTFE とプラズマ処理 ePTFE の表面構造を示す。プラズマ重合物はフィブリル、ノードを覆うように形成し、これらが重合過程において寄せ集まり、密度が増すように見える。尚、重合時間を 10 分から 30 分にした場合、ePTFE の孔は閉塞した。

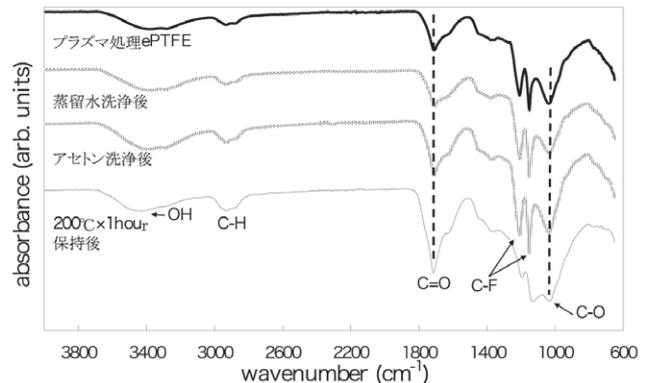


Fig.3 各種条件で保持後のプラズマ重合膜のIRスペクトル

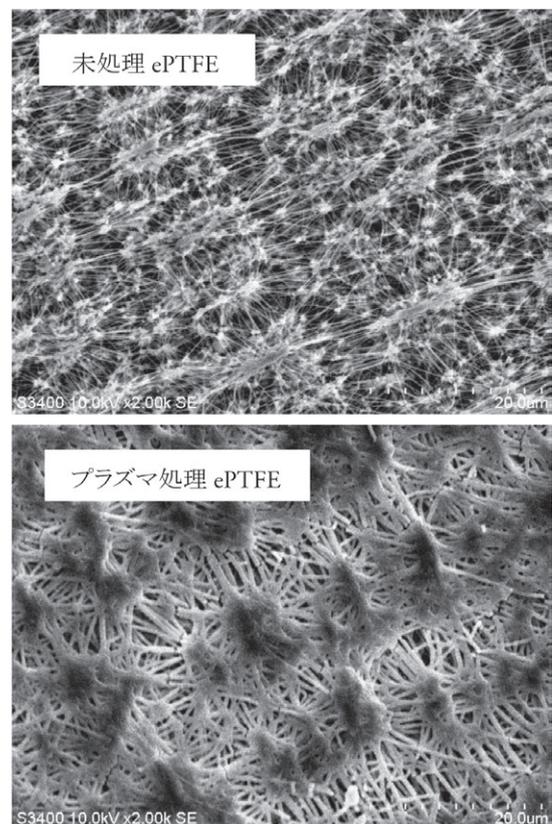


Fig.4 プラズマ処理ePTFEの表面構造

未処理 ePTFE およびプラズマ処理 ePTFE の室温下での蒸留水に対する接触角、平均孔径、蒸留水初期透過圧力を Table.1 に示す。プラズマ処理により濡れ性は向上し、蒸留水初期透過圧力も 3 割程度低減した。それぞれの試料について、孔径分布を測定した結果を Fig.5 に示す。未処理に比べプラズマ処理後は孔径分布が幾分狭まり、孔径 0.4-0.5µm の占める割合が大きくなった。フィブリル、ノードを覆うように重合物が形成するため、プラズマ処理で孔径の小さい領域は孔が閉塞し、大きい領域は孔径が狭まることで、全体と

して孔径分布はシャープになったと考えられる。膜表面だけでなく、全面を処理すれば、この効果はより顕著になると推定される。

Table.1 プラズマ処理ePTFEの各種特性

項目	未処理	プラズマ処理
水接触角 (°)	147	53
平均孔径 (μm)	0.43	0.45
水初期透過圧 (psi)	50	35

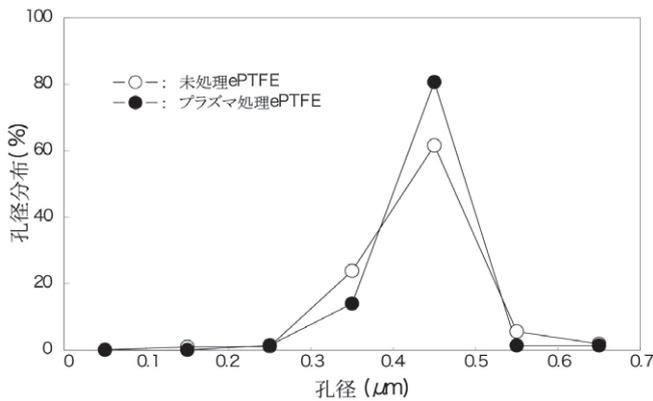


Fig.5 プラズマ処理ePTFEの細孔径分布

に対応できる手法として期待できるといえよう。モノマー種や重合条件等の最適化を行い、高い耐薬品性・耐熱性を有する親水処理法について可能性を検証していく。最後に、本研究にあたりご助言、ご指導いただきました大阪府立産業技術総合研究所、田原充主任研究員に深く感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) 特表平 11-511707 号公報
- 2) 油谷康, バルカー技術誌, No.14, 8-11, (2008) .
- 3) アドバンテック科学機器/濾紙 総合カタログ, 748, (2009) .
- 4) 特開昭 53-21270 号公報
- 5) 筏 義人, 日本化学学会誌, 6, 1079-1086, (1985) .
- 6) 特開 2008-110562 号公報
- 7) 油谷 康, バルカー技術誌, No.13, 6-10, (2007) .
- 8) 油谷 康, 田原 充, 繊維学会予稿集, Vol.62, 198, (2007) .

4. まとめ

三重結合を有するアルコールをモノマーとしたプラズマ重合を用いた ePTFE の親水化技術について基礎検討を行った。

超音波洗浄と 200℃加熱による重合膜の耐久試験によれば、蒸留水・アセトン中に保持した場合、200℃で 1h 保持した場合、いずれも重合膜の構造は保持されることが確認できた。また、プラズマ処理前後で ePTFE の孔径分布は変わらず、表面が親水性となることで蒸留水初期透過圧力が 3 割程度低減することが確認できた。

5. おわりに

ePTFE 膜の親水化を検討する上で、膜の特徴は親水化材料の物性に依存するため、親水化手法の特徴を捉え、用途に応じて使い分けることが必要である。プラズマ重合法は、有機モノマーや重合条件を工夫することで重合膜の構造や機能性を多様化できることが特徴であるため、種々用途