



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104822441 B

(45)授权公告日 2018.01.30

(21)申请号 201480003280.X

宇野敦史

(22)申请日 2014.06.23

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104822441 A

代理人 丁业平 常海涛

(43)申请公布日 2015.08.05

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

*B01D 71/36*(2006.01)

2013-138037 2013.07.01 JP

*B01D 69/06*(2006.01)

*C08J 9/28*(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.06.01

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/066555 2014.06.23

US 5234751 A,1993.08.10,

US 5234751 A,1993.08.10,

JP 2010094579 A,2010.04.30,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/002001 JA 2015.01.08

US 5510176 A,1996.04.23,

CN 1102748 A,1995.05.17,

CN 101580598 A,2009.11.18,

(73)专利权人 住友电工超效能高分子股份有限公司

地址 日本大阪府

JP 5364945 B2,2013.12.11,

CN 102006925 A,2011.04.06,

审查员 刘群

(72)发明人 林文弘 村田彩 辻胁宽之

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

多孔聚四氟乙烯膜及其制造方法

(57)摘要

本发明提供了一种多孔聚四氟乙烯膜,其包含氟树脂,所述氟树脂包含聚四氟乙烯作为其主要成分,其中,每一个 $1\text{m}^2$ 表面积和 $25\ \mu\text{m}$ 厚度的部分中所包含的树脂纤维的总表面积为 $4,000\text{m}^2$ 以上,并且所述膜的熔点峰为 $333^\circ\text{C}$ 以下。

1. 一种多孔聚四氟乙烯膜,其是通过这样的制造方法制造的,该制造方法包括:在低于氟树脂的熔点的温度下,沿纵向和横向拉伸包含所述氟树脂的片状成形体,从而制成多孔片材的步骤,其中所述氟树脂含有聚四氟乙烯作为主要成分;通过将所述多孔片材在高于所述氟树脂的熔点的温度下保持20秒以下,从而将所述多孔片材烧结直至所述氟树脂的熔点峰变为333℃以下的步骤,

所述多孔聚四氟乙烯膜包含氟树脂,所述氟树脂包含聚四氟乙烯作为主要成分,

其中,孔隙率为70%以上,并且粒径为平均流量孔径的50%的颗粒的截留率为20%以上,

每一1m<sup>2</sup>面积且25μm厚度的所述膜中所包含的氟树脂纤维的包络表面积为4,000m<sup>2</sup>以上,并且所述氟树脂的熔点峰为333℃以下,

其中,氟树脂纤维的包络表面积是指每一1m<sup>2</sup>面积且25μm厚度的多孔PTFE膜中所包含的PTFE纤维的总表面积,并且,熔点峰是指当进行氟树脂的差示扫描量热法(DSC)时,DSC曲线中因氟树脂的熔融而形成的吸热峰的温度。

2. 根据权利要求1所述的多孔聚四氟乙烯膜,

其中,每一1m<sup>2</sup>面积且25μm厚度的所述膜中所包含的氟树脂纤维的包络表面积为4,500m<sup>2</sup>以上。

3. 根据权利要求1或2所述的多孔聚四氟乙烯膜,

其中,包含聚四氟乙烯作为主要成分的所述氟树脂含有80质量%以上的量的聚四氟乙烯。

4. 根据权利要求1或2所述的多孔聚四氟乙烯膜,

其中,平均流量孔径为100nm以下。

## 多孔聚四氟乙烯膜及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及多孔聚四氟乙烯 (PTFE) 膜、以及制造该多孔聚四氟乙烯膜的方法,其中该多孔聚四氟乙烯膜包含氟树脂,该氟树脂含有聚四氟乙烯作为主要成分,并且该多孔聚四氟乙烯膜用作(例如)液体过滤用过滤器(分离膜)。

### 背景技术

[0002] 人们期望用于从液体中除去微细杂质颗粒的过滤器具有(例如)均匀且微细的孔径,从而通过过滤可靠地将微细颗粒分离;并且具有高孔隙率从而获得高过滤流速(良好的过滤处理效率)。此外,通常需要具有良好的耐化学品性、良好的耐热性、良好的机械强度等。

[0003] 含有包含PTFE作为主要成分的氟树脂的多孔膜(多孔PTFE膜)被用作这种过滤器,这是因为它们具有良好的耐化学品性、良好的耐热性、良好的机械强度等,并且能够容易地获得具有均匀且微细的孔径的多孔结构。

[0004] 可将高分子量PTFE粉末成形以获得片材,通过将该片材拉伸以制得多孔片材,从而制造多孔PTFE膜。例如,专利文献1(0026至0038段)披露了一种制造多孔拉伸PTFE片材(多孔PTFE膜)的方法,该方法包括如下步骤:1)将高分子量PTFE未烧结粉末和液态润滑剂的混炼物通过糊料挤出成形为片材;2)拉伸该片材以制备多孔膜;以及3)将经拉伸的多孔膜烧结(从而防止膜在拉伸后发生收缩)。

[0005] 引用列表

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开No.2010/092938

### 发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 近年来,对于用于(例如)半导体电路等的电子元件制造中所用的过滤器,不仅期望提高其对微细颗粒的捕集率,而且还期望其具有更高的孔隙率。具体而言,随着半导体电路的微型化,期望提供这样一种过滤器,该过滤器能够以更高的捕集率从电子元件生产中所用的纯水和液体化学品中除去影响生产的微细颗粒。此外,为了提高过滤流速并实现高生产率,还期望具有更高的孔隙率。另外,在元件的生产中可能会将强酸和强碱用作液体化学品,并且经常在约80℃的高温下进行纯水和液体化学品的过滤。因此,还期望具有高耐化学品性(化学稳定性)和高耐热性。

[0010] 可通过控制拉伸步骤中的拉伸率来调节实现高过滤流量所需的多孔PTFE膜的孔隙率。然而,当拉伸率增加时,孔径也会增加,从而导致这样的问题,即:不能获得具有捕获微细颗粒的微细孔径的过滤器。

[0011] 因此,提供了一种含有氟树脂的多孔膜,该氟树脂包含具有良好的耐化学品性(化学稳定性)和良好耐热性的PTFE作为主要成分,该多孔PTFE膜对于微细颗粒具有高截留率、

并且具有高孔隙率,因而其能够满足这些近年来的需求。还提供了多孔PTFE膜的制造方法,该方法能够制造这样的PTFE膜。

[0012] 解决问题的手段

[0013] 本发明的第一实施方案为一种多孔PTFE膜,其包含氟树脂,所述氟树脂包含PTFE作为主要成分,其中,每一 $1\text{m}^2$ 面积且 $25\mu\text{m}$ 厚度的所述膜中所包含的树脂纤维的包络表面积为 $4,000\text{m}^2$ 以上,并且所述氟树脂的熔点峰为 $333^\circ\text{C}$ 以下。

[0014] 本发明的第二实施方案为一种制造多孔PTFE膜的方法,该方法包括:在低于氟树脂的熔点的温度下,沿纵向和横向拉伸包含所述氟树脂的片状成形体,从而制成多孔片材的步骤(拉伸步骤),其中所述氟树脂含有PTFE作为主要成分;通过将所述多孔片材在高于所述氟树脂的熔点的温度下保持20秒以下,从而将所述多孔片材烧结直至所述氟树脂的熔点峰变为 $333^\circ\text{C}$ 以下的步骤(烧结步骤)。

[0015] 发明的有益效果

[0016] 根据本发明第一实施方案的多孔PTFE膜具有良好的耐化学品性(化学稳定性)和良好的耐热性。当将该多孔PTFE膜用作液体过滤用过滤器时,能够以高截留率除去液体中的微细颗粒。此外,由于该多孔PTFE膜具有高孔隙率,因此能够获得高过滤效率(高处理流速)。因此,该多孔PTFE膜适用于(例如)电子元件生产中所用的纯水和液体化学品的过滤。

[0017] 通过根据本发明第二实施方案的多孔PTFE膜的制造方法,能够制造根据第一实施方案的、具有如上良好性能的多孔PTFE膜。

## 具体实施方式

[0018] 接下来,将对实施本发明的实施方案进行具体说明。应理解的是,本发明并不局限于这些实施方案和实施例,而是可改变为其他实施方案,只要不损害本发明的目的即可。

[0019] 本发明的发明人通过深入研究,结果发现:通过沿纵向和横向拉伸包含氟树脂(其包含PTFE作为主要成分)的片材以形成多孔片材,然后将所述多孔片材在超过PTFE的熔点的高温下加热较短时间从而将该多孔片材烧结,能够获得这样的多孔PTFE膜,该多孔PTFE膜具有此前未曾获得的高孔隙率、并且对于微细颗粒具有高截留率。

[0020] 本发明的第一实施方案为多孔聚四氟乙烯膜,其包含氟树脂,该氟树脂包含PTFE作为主要成分,其中每一 $1\text{m}^2$ 面积且 $25\mu\text{m}$ 厚度的所述膜中所包含的树脂纤维(氟树脂纤维)的包络表面积为 $4,000\text{m}^2$ 以上,并且所述氟树脂的熔点峰为 $333^\circ\text{C}$ 以下。术语“熔点峰”是指当进行氟树脂的差示扫描量热法(DSC)时,DSC曲线中因氟树脂的熔融而形成的吸热峰的温度。

[0021] 术语“树脂纤维的包络表面积”是指每一 $1\text{m}^2$ 面积且 $25\mu\text{m}$ 厚度的多孔PTFE膜中所包含的PTFE纤维的总表面积,下文中将树脂纤维的包络表面积称为“包络表面积率”。具体而言,包络表面积率为通过下述方法测得的值。

[0022] [包络表面积率的测量方法]

[0023] 首先,利用孔分布测定仪(Perm Porometer CFP-1500A:由Porous Materials公司制造)来确定多孔PTFE膜的比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )。将基于下式由已确定的比表面积、单位面积的膜的质量(称为“基重”)和膜厚度而计算得到的数值定义为包络表面积率。

[0024] 包络表面积率 = 比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )  $\times$  基重 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )  $\times 1 (\text{m}^2) \times 25 (\mu\text{m}) /$  膜厚度 ( $\mu\text{m}$ )

[0025] 如上所述,关于现有的多孔PTFE膜,在膜具有大的孔隙率时,孔径增加且对于微细颗粒的截留率降低。然而,当构成多孔体的树脂纤维的包络表面积增加(即,当包络表面积率较大时),即使在孔隙率相同的情况下,也可获得更高的截留率。第一实施方案的多孔PTFE膜具有大的包络表面积,即,4,000m<sup>2</sup>以上。因此,即使在孔隙率较大的情况中,多孔PTFE膜也能够以高截留率收集微细颗粒。包络表面积率优选为4,500m<sup>2</sup>以上,更优选为8,000m<sup>2</sup>以上。

[0026] 对于包络表面积率为4,000m<sup>2</sup>以上的多孔PTFE膜,即使当孔隙率为70%以上时,粒径为平均流量孔径的50%的颗粒的截留率也能够达到20%以上。因此,本发明的优选实施方案为根据第一实施方案的多孔PTFE膜,其中孔隙率为70%以上,并且粒径为平均流量孔径的50%的颗粒的截留率为20%以上。

[0027] 此处,用于颗粒的术语“截留率”是指由过滤器除去的微细颗粒的比率,该微细颗粒具有特定的粒径。具体而言,利用过滤器将包含具有特定粒径的微细颗粒的液体(试验液体)过滤,并且测量过滤之后的液体(滤液)中所含的微细颗粒的量。此时,确定通过过滤而减少的微细颗粒的比率,并将其定义为该特定粒径的截留率(更具体而言,通过如下实施例中描述的方法来测量截留率)。粒径越小,则通过过滤除去的微细颗粒的量越少,从而颗粒的截留率越低。然而,即使在过滤粒径为膜的平均流量孔径的50%的微细颗粒时,优选实施方案中的多孔PTFE膜仍具有20%以上的高截留率。

[0028] 本文中,平均流量孔径为通过下述方法测量的值,并且是表示膜的孔径的指标。

[0029] [平均流量孔径的测量方法]

[0030] 采用孔分布测量仪(Perm Porometer CFP-1500A:由Porous Materials公司制造),并使用GALWICK(由Porous Materials公司生产)作为液体来测量平均流量孔径。具体而言,按照如下方式确定平均流量孔径。首先,分别在膜干燥时以及膜被液体浸润时,测定施加到膜上的压力差与透过膜的空气流速之间的关系。将得到的两个图分别称为干燥曲线及浸润曲线。将对干燥曲线中的流量二等分而绘制的曲线与浸润曲线的交点处的压力差表示为P(Pa)。通过下列等式确定平均流量孔径:

[0031] 平均流量孔径 $d(\mu\text{m}) = c \gamma / P$ ,

[0032] 其中, $c$ 为常数2,860,并且 $\gamma$ 为液体的表面张力(达因/cm)。

[0033] 上述优选实施方案的多孔PTFE膜的孔隙率为70%以上。因此,当将该多孔PTFE膜用作过滤器时,可获得高的过滤处理流速。

[0034] 一般而言,孔隙率越大,则微细颗粒越容易通过过滤器的孔隙。因此,截留率趋于降低。然而,上述优选实施方案的多孔PTFE膜在具有为70%以上的高孔隙率的同时,即使在过滤粒径为平均流量孔径的50%的微细颗粒时,仍能够具有20%以上的高截留率。

[0035] 表述“包含PTFE作为主要组分”表示“一般包含50质量%以上的PTFE,但是可含有其他树脂,只要不损害本发明的目的即可”。具体而言,包含80质量%以上的PTFE的氟树脂是优选的,这是因为耐化学品性和耐热性等PTFE的良好特性变得更为显著。因此,本发明的优选实施方案为第一实施方案的多孔PTFE膜,其中包含PTFE作为主要成分的氟树脂包含80质量%以上的PTFE。

[0036] 需要从用于电子元件生产中的纯水和液体化学品中除去不利于生产的微细颗粒。随着当前半导体电路的微型化,期望除去粒径小于0.1 $\mu\text{m}$ 的微细颗粒。作为满足近年来的这

种需求的过滤器,人们期望的是平均流量孔径为100nm(0.1 $\mu$ m)以下的多孔PTFE膜。因此,本发明的优选实施方案为第一实施方案的多孔PTFE膜,其中平均流量孔径为100nm以下。该优选实施方案的多孔PTFE膜的平均流量孔径为100nm(0.1 $\mu$ m)以下,因而满足了近年来的这种需求。

[0037] 此外,对于孔隙率为70%以上、并且粒径为平均流量孔径的50%的颗粒(即,在平均流量孔径为100nm时,粒径为50nm的颗粒)的截留率为20%以上的所述多孔PTFE膜而言,其在具有100nm以下的平均流量孔径的同时,孔隙率为70%以上,并且表现出了高过滤处理性能,并且其对微细颗粒具有高截留率。因此,可将该多孔PTFE膜用作足以满足近年来的需求的过滤器。

[0038] 可通过如下方式制造第一实施方案的多孔PTFE膜:在低于氟树脂的熔点的温度下,沿纵向和横向拉伸已成形的PTFE膜,从而制成多孔PTFE膜,然后通过将所述多孔PTFE膜在高于所述氟树脂的熔点的温度下保持20秒以下,从而将所述多孔PTFE膜烧结直至所述氟树脂的熔点峰变为333 $^{\circ}$ C以下。

[0039] 因此,作为本发明的第二实施方案,提供了一种制造多孔PTFE膜的方法,该方法包括:在低于氟树脂的熔点的温度下,沿纵向和横向拉伸包含所述氟树脂的片状成形体,从而制成多孔片材的步骤(拉伸步骤),其中所述氟树脂含有PTFE作为主要成分;以及通过将所述多孔片材在高于所述氟树脂的熔点的温度下保持20秒以下,从而将所述多孔片材烧结直至所述氟树脂的熔点峰变为333 $^{\circ}$ C以下的步骤(烧结步骤)。

[0040] 在该制造方法中,通过将多孔片材在高于所述氟树脂的熔点的温度下保持20秒以下,从而将多孔片材烧结直至氟树脂的熔点峰变为333 $^{\circ}$ C以下。烧结前的氟树脂通常表现出高于熔点(文献值)的熔点峰。例如,即使在烧结前的氟树脂仅由PTFE构成的情况中,氟树脂仍经常表现出至少345 $^{\circ}$ C的熔点峰,这高于327 $^{\circ}$ C(即熔点(文献值))。通过烧结降低了该熔点峰。在该制造方法中,进行烧结直至熔点峰变为333 $^{\circ}$ C以下。

[0041] 烧结时间,即氟树脂在高于氟树脂熔点的温度下保持的时间,为20秒以下。烧结温度高于氟树脂的熔点。此外,选择加热温度(烧结温度)的峰值(最大温度)以及加热的受热历程,使得通过加热20秒以下将熔点峰降至333 $^{\circ}$ C以下。在氟树脂仅由PTFE构成的情况中,烧结温度的峰值通常为345 $^{\circ}$ C以上,并且优选为420 $^{\circ}$ C以上。

[0042] 通过这种烧结,获得了包络表面积为4,000 $m^2$ 以上的多孔PTFE膜。当烧结温度较低或者当烧结时间较短时,熔点峰可能不会变为333 $^{\circ}$ C以下。在这种情况下,则不能获得包络表面积为4,000 $m^2$ 以上的多孔PTFE膜。此外,当烧结时间超过20秒时,不能获得包络表面积为4,000 $m^2$ 以上的多孔PTFE膜。当烧结时间超过20秒时,可能发生膜的破裂或收缩。

[0043] 可通过进一步提高烧结温度的峰值以及进一步缩短烧结时间来进一步提高包络表面积率。然而,当用于加热多孔PTFE膜的烧结炉中的温度(气氛温度)的峰值(最大温度)超过850 $^{\circ}$ C时,则热分解影响增加,这是不优选的。烧结时间小于3秒也是不优选的,这是因为难以将片材烧结直至熔点峰变为333 $^{\circ}$ C以下,并且片材经常保持为未烧结。优选的情况为:气氛温度的峰值为比氟树脂的熔点高60 $^{\circ}$ C至450 $^{\circ}$ C的温度,并且烧结时间为3秒至10秒。当在这些范围内进行烧结时,可获得包络表面积为4,500 $m^2$ 以上的多孔PTFE膜。

[0044] 可通过如下方式进行烧结:将已在拉伸步骤中变为多孔的片材的整体在烧结温度下保持20秒以下,然后将该片材冷却,从而使片材整体的温度变为低于氟树脂的熔点。

[0045] 近红外线可透过PTFE而PTFE仅吸收波长为5 $\mu\text{m}$ 以上的远红外线。因此,在短时间内将多孔片材整体均匀加热至高于氟树脂熔点的温度、并在短时间内将片材冷却的方法的例子为这样一种方法,其包括:在膜的整个表面上利用远红外线以基本相同的强度照射多孔PTFE膜。或者,通过利用辊移动长片材,从而可使片材首先穿过预加热区域以预加热至低于氟树脂熔点的温度,然后使片材穿过400 $^{\circ}\text{C}$ 至800 $^{\circ}\text{C}$ 的气氛以立即加热至烧结所需温度,然后将其冷却。在冷却中,优选在2秒钟以内将片材整体冷却至比氟树脂熔点低至少50 $^{\circ}\text{C}$ 的温度。

[0046] 例如,可通过专利文献1中描述的方法获得包含氟树脂的片状成形体,其中该氟树脂包含PTFE作为主要成分。具体而言,可通过将包含PTFE作为主要成分的氟树脂的未烧结粉末以及液态润滑剂混炼,并通过糊料挤出将所得混炼物成形为片材,从而获得成形体。

[0047] 可用于该方法中的未烧结氟树脂粉末优选为:含有数均分子量为4,000,000以上的高分子量PTFE作为主要成分的氟树脂的未烧结粉末,更优选为含有数均分子量为12,000,000以上的高分子量PTFE作为主要成分的氟树脂的未烧结粉末。

[0048] 液态润滑剂的例子包括:石油系溶剂,如溶剂石脑油和白油;烃油,例如十一烷;芳烃,如甲苯和二甲苯;醇类;酮类;酯类;硅油;氟氯碳油;通过将诸如聚异丁烯或聚异戊二烯等聚合物溶解在任意这些溶剂中而获得的溶液;这些中两种以上的混合物;以及含有表面活性剂的水或水溶液。

[0049] 相对于100质量份的包含PTFE作为主要成分的氟树脂的未烧结粉末,液态润滑剂的混合比例通常为10至40质量份,优选为16至25质量份。在混合之后进行挤出成形(糊料挤出)。

[0050] 优选在低于100 $^{\circ}\text{C}$ 下、通常在约50 $^{\circ}\text{C}$ 下通过糊料挤出进行成形。在糊料挤出之前,优选进行预成形。在预成形中,例如,在约1MPa至10MPa的压力下将上述混合物压缩成形为块状、棒状、管状或片状。

[0051] 使用糊料挤出机,将通过预成形而获得的预成形体挤出为片状。可利用T形模具进行糊料挤出,从而将该预成形体成形为片材。此外,可进行利用压延辊等的压延以及干燥。

[0052] 优选在拉伸步骤之前从片状成形体中除去液态润滑剂。可通过加热、提取、溶解等来除去液态润滑剂。

[0053] 接下来,在低于氟树脂的熔点(在膜仅由PTFE构成的情况中,熔点为327 $^{\circ}\text{C}$ )的温度下,沿纵向和横向(垂直于纵向的方向)拉伸(双轴拉伸)通过上述方式获得的、包含氟树脂(含有PTFE作为主要成分)的片状成形体,从而制成多孔片材。

[0054] 优选这样选择拉伸程度,使得孔隙率超过70%。具体而言,通过将纵向上的拉伸率控制为2至10倍、更优选为3至8倍,并将横向上的拉伸率控制为2至20倍、更优选为5至10倍,可以获得超过70%的孔隙率而不会造成膜的破裂等。

[0055] 可通过在低于氟树脂的熔点(在膜仅由PTFE构成的情况中,熔点为327 $^{\circ}\text{C}$ )的温度下,沿纵向或横向拉伸(同轴拉伸)该成形体,从而使该氟树脂的片状成形体变得多孔。

[0056] 可通过与现有多孔PTFE膜的制造中所进行的双轴拉伸相同的方法并在相同的条件下,来进行所述沿纵向和横向的拉伸。可通过使用诸如辊式拉伸机、拉幅式拉伸机(tenter stretching machine)、或者吹扫式拉伸机(blow stretching machine)等常用机器来进行拉伸。拉伸过程中膜的温度低于氟树脂的熔点(在膜仅由PTFE构成的情况中,熔点

为327℃)。拉伸过程中膜的温度优选比氟树脂的熔点低10℃至300℃。拉伸更优选在29℃至250℃的范围内进行,还更优选在50℃至180℃的范围内进行

[0057] 对如上获得的本发明实施方案的多孔PTFE膜的厚度没有特别限制。在使用该多孔PTFE膜作为过滤器的情况中,需要高处理流速。当膜厚较大时,处理流速降低。因此,通常使用厚度为200μm以下的多孔PTFE膜。

[0058] 当膜厚度较小时,机械强度降低。因此,为了维持机械强度,可将本发明实施方案的多孔PTFE膜支持在不会妨碍过滤器的过滤性能的多孔支持体上使用。例如,如专利文献1所述,可使用具有更大的平均孔径的另一多孔PTFE膜作为支持体。

[0059] 实施例

[0060] 首先,将对如下实施例和比较例中进行的测量方法进行说明。

[0061] [孔隙率的测量方法]

[0062] 通过冲压制备直径 $\phi$ 为47mm的样品,并测量样品重量。由样品的重量、体积(面积 $\times$ 厚度)以及氟树脂(PTFE)的真比重 $2.25\text{g}/\text{cm}^3$ 来计算孔隙率。

[0063] [平均流量孔径的测量方法]

[0064] 通过上述方法,采用孔分布测量仪(Perm Porometer CFP-1500A:由Porous Materials公司制造),并使用GALWICK(由Porous Materials公司生产)作为液体来测量平均流量孔径。

[0065] [IPA起泡点的测量方法]

[0066] 将PTFE多孔体浸渍于异丙醇中,从而用异丙醇填充管壁中的孔。接下来,由一个表面逐渐施加气压。这时,将对侧表面首次出现空气泡时的压力定义为IPA起泡点。

[0067] [截留率的测量方法]

[0068] 利用0.1%的辛基苯基聚氧乙烯(10)醚水溶液将球状聚苯乙烯颗粒乳胶(由Bangs Laboratories公司生产)稀释50倍,其中该球状聚苯乙烯颗粒的外径约为平均流量孔径的1/2。将所得溶液用作试验液体。将所制备的样品冲压成直径 $\phi$ 为47mm的盘状,并用异丙醇浸渍。接下来,将该盘状样品固定至过滤底座(有效面积: $9.61\text{cm}^2$ ),并在 $0.42\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的压差下过滤5ml的试验液体。利用分光光度计(由Shimadzu Corporation制造,UV-160)由300nm处的吸光度分别测量试验液体和所得滤液的标准颗粒浓度。通过下式,由标准颗粒浓度的测量值来确定截留率。

[0069] 截留率= $\langle 1 - (\text{滤液的标准颗粒浓度}) / (\text{试验液体的标准颗粒浓度}) \rangle \times 100 [\%]$

[0070] [树脂纤维的包络表面积率的测量方法]

[0071] 树脂纤维的包络表面积率是通过上述方法测量的值。

[0072] [利用DSC的熔点峰的测量(样品已烧结或未烧结的确定)]

[0073] 利用由Shimadzu Corporation制造的DSC-50(差示扫描量热计)来实施差示扫描量热法(DSC)。基于测量结果来确定样品已烧结或未烧结。在升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的DSC测量中,当熔点峰为 $333^\circ\text{C}$ 以下时,确定样品为完全烧结。当熔点峰出现在 $340^\circ\text{C}$ 以上时,则确定样品为未烧结。

[0074] 实施例1

[0075] [PTFE片状成形体的制备]

[0076] 将100质量份的PTFE未烧结粉末(由Asahi Glass公司生产:CD123)与16质量份的

溶剂石脑油(液态润滑剂)混合。利用压缩成形机将所得混合物压缩成形,以获得圆柱形预成形体(预成形)。利用T形模具在50℃的温度下以20mm/分钟的速率将该预成形体挤出成形为片材。利用压延辊将所得片状成形体进一步压延以获得厚度为300μm的片状成形体。接下来,使该片状成形体通过辊温度为200℃的加热辊,以除去液态润滑剂。

[0077] [拉伸步骤]

[0078] 利用辊式拉伸机,在200℃下沿纵向进行四倍拉伸。接下来,在130℃下利用布铗拉伸机(clip tenter stretching machine)沿横向(与纵向垂直的方向)进行10倍拉伸。

[0079] [烧结步骤]

[0080] 在经过隔热处理的样品室的顶部和底部以铺地石(paving stone)的方式布置陶瓷加热器(由NGK Insulators公司制造:INFRACERAM)。位于顶部的加热器表面与位于底部的加热器表面之间的距离为100mm。将在拉伸步骤中拉伸的PTFE片状成形体固定至不锈钢框架上。将带有框架的PTFE片状成形体在该样品室内放置10秒,其中,位于顶部和底部的加热器的表面温度为800℃,并且气氛温度为500℃。然后立即将带有框架的PTFE片状成形体从样品室内取出并置于室温的气氛中。对从样品室内取出后置于室温气氛中的PTFE片状成形体进行DSC测量。在329℃处观察到单峰,由此确定该成形体已完全烧结。

[0081] 以上述方式获得的多孔PTFE膜的厚度为25μm,树脂纤维的包络表面积率为4,600m<sup>2</sup>。孔隙率为80%,平均流量孔径为65nm,并且对粒径为30nm的颗粒(产品编号:DS02R)的截留率为25%。

[0082] 实施例2

[0083] 按照实施例1的方式制备多孔PTFE膜,不同之处在于:加热器的表面温度为650℃,气氛温度为420℃,PTFE片状成形体在样品室内的放置时间为20秒。该多孔PTFE膜的厚度为25μm,树脂纤维的包络表面积率为4,300m<sup>2</sup>。孔隙率为80%,平均流量孔径为74nm,并且对粒径为30nm的颗粒(产品编号:DS02R)的截留率为18%。

[0084] 比较例1

[0085] 按照实施例1的方式制备多孔PTFE膜,不同之处在于:加热器的表面温度为420℃,气氛温度为380℃,PTFE片状成形体在样品室内的放置时间为20秒。对从样品室内取出后置于室温气氛中的PTFE片状成形体进行DSC测量。在343℃处观察到熔点峰,并且在约338℃处检测到肩峰。由此确定成形体未烧结。在加热器表面温度为420℃且气氛温度为380℃的温度下进行加热时,即使该温度保持20秒时,熔点峰也不能降至333℃以下。该结果表明需要在更高温度下进行加热。

[0086] 比较例2

[0087] 按照实施例2的方式制备多孔PTFE膜,不同之处在于:PTFE片状成形体在样品室内的放置时间为30秒。在所得PTFE片材中产生了断裂(据认为由热分解造成)和大的孔隙(由热收缩造成)。

[0088] 比较例3

[0089] 按照比较例1的方式制备多孔PTFE膜,不同之处在于:PTFE片状成形体在样品室内的放置时间为30秒。对从样品室内取出后置于室温气氛中的PTFE片状成形体进行DSC测量。在330℃处观察到了单峰,由此确定该成形体已烧结。所制备的膜的厚度为15μm,孔隙率为

65%，平均流量孔径为95nm，树脂纤维的包络表面积为 $2,500\text{m}^2$ 。对粒径为50nm的颗粒(产品编号:DS03R)的截留率为6%。