

高分子膜の構造制御と気体輸送特性

1990

蜂須賀 久雄

謝辞

本研究を企画、遂行するにあたり、終始懇切なる御指導、御鞭撻を賜りました名古屋工業大学 滝澤 章教授に深甚なる感謝の意を表します。又、名古屋工業大学 辻田 義治教授には細部にわたり、終始適切な御助言、そして激励を賜りました。併せて感謝の意を表します。又、多くの有益な議論と御助力を賜りました名古屋工業大学 木下 隆利講師に厚く御礼申し上げます。更に、論文の完成に際し、適切な御教示を賜りました名古屋工業大学 岡林 博文教授、並びに結城 康夫教授に深く感謝致します。

実験にあたり御協力を得ました名古屋工業大学 滝澤研究室の諸氏に心から御礼申し上げます。

蜂須賀 久雄

目次

第1章 序論	1
<u>化学的組成による膜構造の設計と気体輸送特性</u>	
第2章 ポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の気体輸送特性	19
2-1 緒言	19
2-2 実験方法	20
2-2-1 試料調製	20
2-2-2 測定方法	22
2-3 結果と考察	26
2-3-1 ポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の キャラクタリゼーション	26
2-3-2 ポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の気体収着特性	29
2-3-3 ポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の気体透過特性	34
2-3-4 ポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の分離特性	36
2-4 結言	37
第3章 ポリマーブレンド膜の気体収着特性	40
3-1 緒言	40
3-2 実験方法	41
3-2-1 試料調製	41
3-2-2 測定方法	42
3-3 結果と考察	42
3-3-1 PS/PVMEブレンド膜のキャラクタリゼーション	42
3-3-2 相溶・相分離PS/PVMEブレンド膜の気体収着特性	47
3-4 結言	59
第4章 ポリアミック酸膜の気体輸送特性へのイミド化率の影響	62
4-1 緒言	62
4-2 実験方法	63
4-2-1 試料調製	63
4-2-2 測定方法	64
4-3 結果と考察	64

4-3-1	種々のイミド化率を有するPAA膜のキャラクタリゼーション	64
4-3-2	種々のイミド化率を有するPAA膜の気体収着特性	69
4-3-3	種々のイミド化率を有するPAA膜の気体透過特性	72
4-4	結言	76

物理的処理による膜構造の設計と気体輸送特性

第5章	ガラス状高分子膜の緩和と気体輸送特性	81
5-1	緒言	81
5-2	実験方法	82
5-2-1	試料調製	82
5-2-2	測定方法	82
5-3	結果と考察	83
5-3-1	sub-Tgでの熱処理に伴う体積・エンタルピー緩和	83
5-3-2	気体収着特性へのsub-Tgにおける熱処理の効果	91
5-3-3	分離特性へのsub-Tgにおける熱処理の効果	96
5-4	結言	104
第6章	液体状態から急冷されたガラス状高分子膜の気体輸送特性	107
6-1	緒言	107
6-2	実験方法	109
6-2-1	試料調製	109
6-2-2	測定方法	110
6-3	結果と考察	111
6-3-1	液体状態から急冷されたガラス状高分子膜の キャラクタリゼーション	111
6-3-2	液体状態から急冷されたガラス状高分子膜の気体収着特性	111
6-3-3	液体状態から急冷されたガラス状高分子膜の気体透過特性	124
6-3-4	液体状態から急冷されたガラス状高分子膜の分離特性	131
6-4	結言	133
第7章	ガラス状高分子膜の気体輸送特性への圧処理の影響	135
7-1	緒言	135
7-2	実験方法	136
7-2-1	試料調製	136

7-2-2	測定方法	136
7-3	結果と考察	137
7-3-1	二酸化炭素の高圧下におけるガラス状高分子膜の キャラクタリゼーション	137
7-3-2	二酸化炭素により圧処理されたガラス状高分子膜の 気体収着特性	141
7-3-3	二酸化炭素により圧処理されたガラス状高分子膜の 気体透過特性	149
7-4	結言	154
第8章	結論	159

PUBLICATIONS

第1章 序論

高分子膜による物質分離に関する研究は生物、化学、物理、化学工学、そして高分子科学などの多くの分野に渡り、基礎と応用が相補しつつ発展してきた分野であると言える。実用面を眺めてみると高分子膜による物質分離はエネルギーの節約、操作の簡便化などの観点から、近年益々その重要性を増してきている。膜分離に関する研究が更に進むためには、膜構造と物質の収着・拡散・透過との相関に関する基礎的な知見の集積が不可欠となる。そこで本研究では物質分離に関する研究の中で重要な位置を占める気体輸送特性に注目し、気体輸送特性へ影響を及ぼす高分子膜構造(一次構造、及び高次構造)に関し基礎的な知見を得る高度の膜設計の指針を確立することを目的とする。以下、その背景となる高分子膜の気体透過現象に関する研究の推移と現状について述べる。

高分子膜の気体輸送現象に関する研究は古く、1831年にMitchell¹⁾により報告されたゴム膜への気体透過に関する研究が現在知られている限りでは出発点である。その後、1866年にGraham²⁾は高分子膜への気体の透過機構を説明し、いわゆる溶解・拡散モデルを提案した。このモデルは透過過程を解析する際には、平衡状態においてペネトランが外部相と膜内にどのように分配され、ペネトランがどのような速度で膜内を移動するかを知る必要性があることを示しており、現在においても種々の透過機構を説明する上での基礎概念となっている。この概念に基づき種々の高分子膜に対し気体輸送現象に関する研究が行われ、高分子膜の気体輸送現象を説明する上で必要となる理論体系が確立されてきている。液体(ゴム)状高分子膜への気体収着現象はHenryの法則に基づき、平衡収着量[C]と気体の分圧[p]の関係は、溶解度係数[k_D]を用い $C = k_D p$ として表され容易に解釈される。Henryの法則に基づき得られる液体状高分子膜への単純気体の溶解度はVan Amerongenにより整理され、液体状高分子膜への気体の溶解度の対数値と気体の沸点や臨界点との間には単純な直線関係が成立し、液体状高分子膜が強い局性基を持たなければ、この関係は一次近似として有効であることが経験的に示さ

れている。^{3), 4)} 一方、液体状高分子膜の気体の拡散機構についても表面濃度が常に一定に保たれているとする境界条件の下でFickの拡散方程式を解き、いわゆるFick型拡散機構に支配される系については明らかにされている。⁵⁾ 拡散係数 D が一定の場合、時間 t に厚さ ℓ の膜を透過するペネトラントの量 $Q(t)$ は

$$Q(t) = \frac{DC_0 t}{\ell} - \frac{C_0 t}{6} - 2 \left(\frac{DC_0}{\ell} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2 t}{\ell^2}\right) \quad (1-1)$$

と表される。 $t \rightarrow \infty$ とした時、(1-1)式が t 軸上に持つ切片 θ (time-lag)は次式のように誘導され、time-lag法として液体状高分子膜の拡散係数を求める一つの手段となっている。

$$\theta = \frac{\ell^2}{6D} \quad (1-2)$$

一方で自由体積の概念がペネトラント-高分子系の拡散性の解釈に用いられている。藤田らはCohen-Turnbullの拡散に対する自由体積理論⁶⁾より出発して、拡散係数の濃度依存を説明するいわゆる藤田理論⁷⁾を展開した。更に、Sternら^{8), 9)}は藤田理論の拡張を行い、気体分子に対しこの理論を適応している。

さて、ガラス状高分子膜の気体輸送現象の理論的解釈に上記の拡散理論を適応するに際しては問題がある。即ち、(1-2)式を用いて得られたガラス状高分子膜の拡散係数は真の拡散係数よりも小さくなる。これは通常の拡散過程以外に高分子鎖の緩和過程が関与するためである。我々は表面における高分子鎖の緩和過程に基づく高分子膜の表面濃度の時間依存性を考慮し、次の境界条件⁵⁾の下でFickの拡散方程式を解き、

$$C_0(t) = C_i + (C_f - C_i) \{1 - \exp(-\beta t)\}, \quad x=0, \quad t \geq 0 \quad (1-3)$$

ペネトラントの透過量 $Q(t)$ を次式のように誘導している。

$$Q(t) = \frac{DC_f t}{\ell} + \frac{(C_f - C_i)}{\sqrt{\frac{\beta}{D}} \sin\left(\sqrt{\frac{\beta}{D}} \ell\right)} \{ \exp(-\beta t) - 1 \} \\ - \frac{2\ell}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(C_f \beta - C_i n^2 \pi^2 \frac{D}{\ell^2})}{(\beta - n^2 \pi^2 \frac{D}{\ell^2})} \frac{(-1)^n}{n^2} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{\ell^2}\right) \right\} \quad (1-4)$$

ここで、 β は表面濃度の時間依存性の尺度となるパラメータである。(1-4)式は定常状態での透過速度は一定であっても、 β に依存してtime-lag $[\theta]$ が異なることを示している。 $t \rightarrow \infty$ とした時、 t 軸との切片として表面濃度の時間依存性を考慮したtime-lagと拡散係数の関係が次のように得られる。

$$\theta = \frac{\ell}{DC_f} \left\{ \frac{(C_f - C_i)}{\sqrt{\frac{\beta}{D}} \sin(\sqrt{\frac{\beta}{D}} \ell)} - \frac{2\ell}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(C_f \beta - C_i n^2 \pi^2 \frac{D}{\ell^2})}{(\beta - n^2 \pi^2 \frac{D}{\ell^2})} \frac{(-1)^n}{n^2} \right\} \quad (1-5)$$

β はペネトラントの種類やガラス状高分子膜のガラス転移温度 $[T_g]$ に依存することがわかっているが、その詳細については不明確である。今後、 β に関する知見が明確とされた時、(1-5)式はガラス状高分子膜の拡散係数をtime-lagより求める場合に有用となると思われる。

このような表面における非定常状態で予測される現象に加え、ガラス状高分子膜への気体溶解・拡散機構が液体状高分子膜とは異なり複雑となっている要因には、ガラス化の際のセグメント運動の凍結により分子鎖間隙に生じたマイクロボイドの存在によるマイクロ不均一構造の寄与がある。ガラス状高分子膜への気体の溶解に関与するマイクロ不均一構造を初めて示唆したのはMeares¹⁰⁾である。彼はガラス状高分子膜においては気体分子がセグメント間隙に生成した空孔(hole)内へ収容されるという考えを提案した。^{11), 12)} 彼の考えに基づいてBarrerら¹³⁾は収着が溶解と空孔充填(hole filling)の2つの機構で同時に行っていることを示した。そして、Viethら^{14) - 19)}はそれまでの定性的説明を実験に基づいて検討し、ガラス状高分子の平衡収着量 $[C]$ を、Fig. 1-1に示したようにHenry則とLangmuir式の和として次式のように表した。

$$C = k_D p + \frac{C_H' b p}{1 + b p} \quad (1-6)$$

ここで、 k_D はHenry則に従う溶解度係数、 C_H' はLangmuirサイトの飽和定数、 b はLangmuirサイトの親和定数、そして、 p は気体の分圧である。これがいわゆる“二元収着モデル(dual-mode sorption model)”として知られているもので、

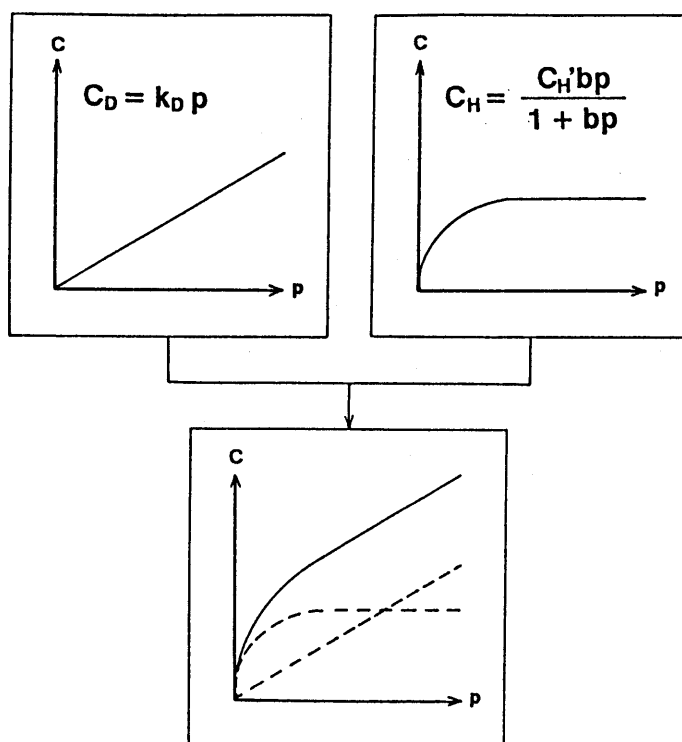


Figure 1-1 Schematic diagram of dual-mode sorption model.

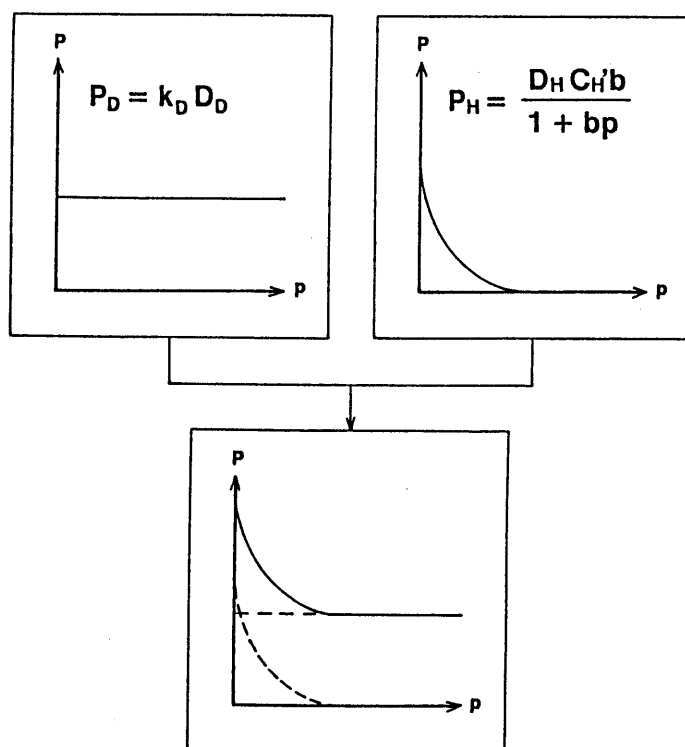


Figure 1-2 Schematic diagram of partial immobilization model.

ガラス状高分子中の気体が明らかに異なった2つのモードで収着していることを示している。この二元収着モデルのガラス状高分子膜/気体系に対する有効性は多くの研究者により実証されている。^{20) - 68)}

ガラス状高分子膜の気体拡散機構の取り扱いも二元収着モデルの概念を基に発展してきた。当初、ViethらによりLangmuir収着した気体分子は完全に不動化しているために拡散・透過には関与せず、Henry則に従い収着した気体分子のみがそれらに関与すると考えられていた。^{22) - 69)} これが“完全不動化 (total immobilization)”と言われているものである。その後、この取扱いはより一般化を目指して研究された。Petropoulos⁷⁰⁾ は気体輸送の駆動力には非平衡の熱力学が適用され、濃度勾配 ($\partial C / \partial x$) よりも化学ポテンシャル勾配 ($\partial \mu / \partial x$) に基づいていると考えた方が適当であるとし、更に、Langmuir収着した気体分子についても完全に不動化されているとするよりも、その一部は可動であると考えの方がより一般的であるとした。引き続き、KorosとPaul²⁸⁾ はPetropoulosの考えを取り入れ、必要な数学的ステップを完成させることにより透過係数 \bar{P} に対し二元収着モデルを応用し、次式のように濃度勾配に基づく“部分不動化モデル (partial immobilization model)”を誘導した。(Fig. 1-2)

$$\bar{P} = k_D D_D \left[1 + \frac{F K}{1 + b_P} \right] \quad (1-7)$$

ここで、 $F = D_H / D_D$ 、 $K = C_H' b / k_D$ であり、 D_D と D_H はそれぞれHenryモードとLangmuirモードで収着した気体の拡散係数を示す。この理論式の誘導と共にPaulらはガラス状高分子膜の透過性が2種類のモードで収着している気体分子の各々の拡散性を考慮したこの部分不動化モデルで表し得ることを示した。そして、彼らはLangmuirモードとHenryモードでそれぞれ収着した気体分子の拡散性の比 $[F]$ が1よりもかなり小さいことを明らかにした。³⁵⁾ このことは、Assink⁷¹⁾ が全く独立に行ったポリスチレン/ NH_4 系のパルスNMR測定より、2つの収着モードにある分子間で速度の速い局所的な交換が行われ、両者の比が約 5%であるとする実験結果が裏付けていると考えられる。このモデルのガラス状高分子膜の気体の透過・拡散

現象への有効性についても理論的、かつ実験的に多くの研究者により検討されている。^{30) - 33), 37), 40), 43) - 45), 47) - 56), 59) - 61), 63) - 66), 68) - 78)}

実験結果をうまく説明しているこれらの理論に対して、種々の問題点も少なからず指摘されている。RaucherとSefcik^{79), 80)}は二元収着モデルと対立する考えとして、ガラス状高分子膜の溶解・拡散係数に圧力依存が観察されるのは収着した気体分子が高分子の分子鎖運動を変化させるために、ガラス状高分子膜と気体間の相互作用がペネトラント圧力と共に変化し、収着量は圧力に対し非直線的に増加すると考え、ガラス状高分子への気体の収着様式はただ1つであるとする“マトリックスモデル”を提案している。しかしながら、このモデルはパラメータの物理的解釈に乏しく、二元収着モデルを否定するまでには至っていない。一方でBarrer⁸¹⁾やFredricksonとHelfand⁸²⁾はPaulやPetropoulosの考えに対して、HenryモードとLangmuirモード間でのペネトラントの移動を考慮する必要性を指摘し、4種の拡散モードを考慮した詳細な理論的考察を行っている。このようにガラス状高分子膜の気体輸送現象の理論的取り扱いには不明確な点も残っており、これらの理論に対する更なる実験的裏付けが必要となると思われる。

このようにガラス状高分子膜の気体輸送特性が複雑であるのは、先にも述べたようにミクロ不均一構造、即ちミクロボイドが気体輸送特性に大きく関与しているためである。ミクロボイドは高分子がT_g以下の温度に冷却された際に、その温度での平衡状態よりも相対的に高いエネルギー、及び体積により特徴付けられる“非平衡状態”として保持される。ガラス転移に際しては高分子の熱力学的諸量、力学的、電気的諸物性の変化が見られ熱力学的2次転移と類似の挙動を呈するが、実際に観察されるガラス転移は熱力学的転移ではなく緩和現象に由来するものである。従って、ガラス化の際の条件により体積、エンタルピー等の諸物性にはガラス転移点以下の温度で非平衡状態から、その温度における平衡状態へと緩和現象が観察されることが知られている。Kovacs⁸⁶⁾をはじめ多くの研究者により、この緩和現象は理論的に体系づけられている。^{87) - 93)}

ガラス状高分子の非平衡性を左右する因子の一例として、T_g、ヒステリシス、

更に外的要因からくる可塑化現象や高分子のブレンド等が考えられる。これらの観点に立ちガラス状高分子膜の気体輸送特性に関する研究の例を整理し、Table 1-1 に紹介する。

Table 1-1 Investigation of gas permeation properties for glassy polymer using dual-mode sorption and partial immobilization models.

application	references
glass transition temperature	
variation of temperature	19, 34, 35, 39, 43-45, 48, 53, 55, 68
morphology of polymer	40, 47, 51, 52, 59, 63, 66, 68, 74
physical conditioning	
aging	34, 37, 38, 42, 46, 64, 65
CO ₂ exposure history	34, 37, 38, 46
blend	49, 50, 54, 56, 60, 61
plasticization	56-58, 62, 67, 83-85

これらの種々の研究を通してガラス状高分子膜の気体輸送機構の一部が二元収着・部分不動化モデルに基づいて解明され、温度変化に伴い二元収着パラメータの k_D と b の対数値は温度の逆数に対し直線的に変化し、 C_H' は温度と共に減少し T_g 付近で $C_H' = 0$ になること、そして、ガラス状高分子膜の気体輸送特性が高分子鎖の一次、及び高次構造の違い、熱・圧履歴や緩和、そしてポリマーブレンドに伴う高分子構造の変化の影響を受けることなどが明らかとされている。更には、ガラス状高分子膜はCO₂の高圧下での収着により可塑化されることも見いだされてきている。上記のような結果はガラス状高分子膜の非平衡性の変化、即ち、 C_H' に変化を由来しているとして解釈されているものの、ガラス状高分子膜の非平衡性の変化と気体の拡散性との関連は詳細に検討されておらず、非平衡性の変化と気体の溶解・拡散機構の系統的研究が望まれる。更に、ガラス状高分子膜の非平衡性の変化を通して気体輸送特性を検討することは、気体透過膜を膜設計す

る上で、又、二元収着モデル、部分不動化モデルの有効性を実証する上で重要になるであろう。

本研究では“化学的組成による膜構造の設計”と“物理的处理による膜構造の設計”という2つの観点より制御された高分子膜構造と気体輸送特性の関連を検討する。以下、化学的組成による膜設計に関連し、第2章においてはポリブタジエンの側鎖に種々のアルコキシシリル基を導入したポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の気体輸送特性について検討し、アルコキシシリル基、及び側鎖間の架橋度の違い、更には主鎖二重結合が気体輸送特性に与える影響を明らかにする。第3章ではポリスチレン(ガラス状高分子)とポリビニルメチルエーテル(液体状高分子)のブレンド系の気体収着特性について検討し、ブレンド組成、及び相溶・相分離状態という化学的組成により制御された膜構造と気体収着特性との関連、更には、ポリスチレン組成の増加によりもたらされるガラス相が気体収着特性に与える影響を明らかにする。そして、第4章においてはポリアミク酸のイミド化に伴う主鎖一次構造変化が気体輸送特性に与える影響をPAA膜の非平衡性の変化より検討し、ガラス状高分子膜の気体透過性を支配する因子を明らかにする。

続いて、本論文の後半においてガラス状高分子膜の物理的处理による膜設計に関連し、第5章ではガラス状高分子膜をsub-T_gで熱処理することでもたらされる体積・エンタルピー緩和と気体収着特性との関連を理論的に解析すると共に、ガラス状高分子膜の非平衡性の変化が気体輸送特性・分離特性に与える効果を明らかにする。第6章ではガラス状高分子膜の液体状態からの急冷によって物理的に制御された膜構造が、そして第7章においては高圧でのCO₂の収着による可塑化状態を凍結保持することで制御された膜構造が気体輸送特性に与える効果を、それぞれの非平衡性の変化と関連させて考察し、機械的強度・熱的安定性等に優れ重要な膜素材であるエンジニアリングプラスチックに代表されるガラス状高分子膜を有効な気体選択透過膜として物理的に膜設計する可能性について検討する。そして、第8章においては第2章から第7章までの結果をまとめて考察する。

以上のような膜構造変化と気体輸送特性との関連に関する基礎的な知見を得る

ことは有効な気体透過膜を設計する際の興味深い指針を呈示すると共に、ガラス状高分子膜に関しては、多くの研究者により支持されてきた二元収着モデル、及び部分不動化モデルの有効性を膜構造変化と対応させることによりガラス状高分子膜への気体の収着・拡散・透過機構を更に解明することができるであろう。

REFERENCES

1. J. V. Mitchell, J. Royal Institute, 2, 101, 307 (1831).
2. T. Graham, Phil. Mag., S.4, 32, 401 (1866).
3. G. J. Van Amerongen, J. Polym. Sci., 5, 307 (1950).
4. D. W. Van Krevelen and P. J. Hoftyzer, "Properties of Polymers -Their Estimation and Correlation with Chemical Structure- ", Chap.18, Elsevier Sci. Publ. Co., (1976).
5. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion" 2nd ed., Clarendon Press, Oxford (1975).
6. M. H. Cohen and D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31, 1164 (1959).
7. H. Fujita, A. Kishimoto, and K. Matsumoto, Trans. Faraday Soc., 56, 424 (1960).
8. A. S. Stern, S. S. Kulkarni, and H. L. Frisch, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 21, 467 (1983).
9. A. S. Stern, S. R. Sampat, and S. S. Kulkarni, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 24, 2149 (1986).
10. P. Meares, J. Am. Chem. Soc., 76, 3415 (1954).
11. P. Meares, Trans. Faraday Soc., 53, 101 (1957).
12. P. Meares, Trans. Faraday Soc., 54, 40 (1958).

13. R. M. Barrer, J. A. Barrie, and J. Slater, J. Polym. Sci., 27, 177 (1958).
14. A. S. Micaels, W. R. Vieth, and J. A. Barrie, J. Appl. Phys., 34, 1 (1963).
15. A. S. Micaels, W. R. Vieth, and J. A. Barrie, J. Appl. Phys., 34, 13 (1963).
16. W. R. Vieth, H. H. Alcalay, A. J. Frabetti, J. Appl. Polym. Sci., 8, 2125 (1964).
17. W. R. Vieth and K. J. Sladek, J. Coll. Sci., 20, 1014 (1965).
18. W. R. Vieth, R. M. Tam, and A. S. Michaels, J. Coll. and Interface Sci., 22, 360 (1966).
19. W. R. Vieth, C. S. Frangoulis, J. A. Rionda, J. Coll. and Interface Sci., 22, 454 (1966).
20. C. M. Peterson, J. Appl. Polym. Sci., 12, 2649 (1968).
21. D. R. Paul, J. Polym. Sci., Part A-1, 7, 2031 (1969).
22. D. R. Paul, J. Polym. Sci., Part A-2, 7, 1811 (1969).
23. K. Toi, T. Kaminaga, and T. Tokuda, Kogyo Kagaku Zasshi, 73, 1467 (1970).
24. V. M. Parel, C. K. Parel, K. C. Parel, and R. D. Parel, Makromol. Chem., 158, 65 (1972).
25. W. R. Vieth and J. A. Eilenberg, J. Appl. Polym. Sci., 16, 945 (1972).
26. K. Toi, J. Polym. Sci. Part A-2, 11, 1829 (1973).
27. R. L. Stallings, H. B. Hopfenberg and V. T. Stannett, J. Polym. Sci., Part C, 41, 23 (1973).

28. D. R. Paul and W. J. Koros, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 14, 675 (1976).
29. W. J. Koros and D. R. Paul, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 14, 1903 (1976).
30. W. J. Koros, D. R. Paul, and A. A. Rocha, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 14, 687 (1976).
31. W. J. Koros, D. R. Paul, M. Fujii, H. B. Hopfenberg, and V. Stannett, J. Appl. Polym. Sci., 21, 2899 (1977).
32. W. J. Koros, A. H. Chan, and D. R. Paul, J. Membrane Sci., 2, 165 (1977).
33. A. H. Chan, W. J. Koros, and D. R. Paul, J. Membrane Sci., 2, 117 (1978).
34. W. J. Koros and D. R. Paul, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 16, 1947 (1978).
35. W. J. Koros and D. R. Paul, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 16, 2171 (1978).
36. D. R. Paul, V. T. Stannett, W. J. Koros, H. K. Lonsdale, and R. W. Baker, Adv. Polym. Sci., 32, 69 (1979).
37. A. G. Wonders and D. R. Paul, J. Membrane Sci., 5, 63 (1979).
38. A. H. Chan and D. R. Paul, J. Appl. Polym. Sci. 24, 1539 (1979).
39. W. J. Koros, G. S. Huvar, and D. R. Paul, Polymer, 20, 956 (1979).
40. K. Toi, Y. Ohori, Y. Maeda, and T. Tokuda, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 18, 1485 (1980).

41. W. J. Koros, C. J. Patton, R. M. Felder, and S. J. Fincher, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 18, 1621 (1980).
42. A. H. Chan and D. R. Paul, Polym. Eng. Sci., 20, 87 (1980).
43. W. K. Koros and D. R. Paul, Polym. Eng. Sci., 20, 14 (1980).
44. G. S. Huvard, V. T. Stannett, W. J. Koros, and H. B. Hopfenberg, J. Membrane Sci., 6, 185 (1980).
45. W. J. Koros and D. R. Paul, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 19, 1655 (1981).
46. A. J. Erb and D. R. Paul, J. Membrane Sci., 8, 11 (1981).
47. W. J. Koros, G. N. Smith, and V. T. Stannett, J. Appl. Polym. Sci., 26, 159 (1981).
48. R. M. Felder, C. J. Patton, and W. J. Koros, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 19, 1895 (1981).
49. P. Massi, D. R. Paul, and J. W. Barlow, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 20, 15 (1982).
50. G. Morel and D. R. Paul, J. Membrane Sci., 10, 273 (1982).
51. K. Toi and D. R. Paul, Macromolecules, 15, 1104 (1982).
52. K. Toi, G. Morel, and D. R. Paul, J. Appl. Polym. Sci., 27, 2997 (1982).
53. K. Toi, Y. Maeda, and T. Tokuda, J. Membrane Sci., 13, 15 (1983).
54. J. S. Chiou, J. W. Barlow, and D. R. Paul, J. Appl. Polym. Sci., 30, 1173 (1985).
55. T. Uragami, H. B. Hopfenberg, W. J. Koros, D. K. Yang, V. S. Stannett, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 24, 779 (1986).

56. J. S. Chiou and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 4793 (1986).
57. Y. Kamiya, K. Mizoguchi, Y. Naito, and T. Hirose, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 24, 535 (1986).
58. Y. Kamiya, K. Mizoguchi, Y. Naito, and T. Hirose, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 24, 1525 (1986).
59. N. Muruganandam, W. R. Koros, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 25, 1999 (1987).
60. J. S. Chiou and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 2935 (1987).
61. J. S. Chiou and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 1503 (1987).
62. K. Mizoguchi, T. Hirose, Y. Naito, and Y. Kamiya, *Polymer*, 28, 1298 (1987).
63. T. A. Barbari, W. J. Koros, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 26, 729 (1988).
64. M. B. Moe, W. J. Koros, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 26, 1931 (1988).
65. M. B. Moe, W. J. Koros, H. H. Hoehn, and G. R. Husk, *J. Appl. Polym. Sci.*, 36, 1833 (1988).
66. H. Kita, M. Muraoka, K. Tanaka, and K. Okamoto, *Polymer J.*, 20, 485 (1988).
67. Y. Kamiya, T. Hirose, Y. Naito, and K. Mizoguchi, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 26, 159 (1988).
68. K. Okamoto, K. Tanaka, H. Kita, A. Nakamura, and Y. Kusuki, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 27, 1221 (1989).

69. W. R. Vieth and K. J. Sladek, *J. Colloid Sci.*, 20, 1014 (1965).
70. J. H. Petropoulos, *J. Polym. Sci. A-2*, 8, 1797 (1970).
71. R. A. Assink, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 13, 1664, (1975).
72. K. Toi, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 30 (1980).
73. K. Toi, K. Takeuchi, and T. Tokuda, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 18, 189 (1980).
74. T. A. Barbari, W. J. Koros, D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 26, 709 (1988).
75. W. J. Koros, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 18, 981 (1980).
76. W. J. Koros, R. T. Chern, V. T. Stannett, and H. B. Hopfenberg, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 19, 1513 (1981).
77. R. T. Chern, W. J. Koros, E. S. Sanders, and R. E. Yui, *J. Membrane Sci.*, 13, 157 (1983).
78. E. S. Sanders, W. J. Koros, H. B. Hopfenberg, and V. T. Stannett, *J. Membrane Sci.*, 13, 161 (1983).
79. M. D. Sefcik, J. Schaffer, F. L. May, D. Raucher, and S. M. Dub, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 21, 1041 (1983).
80. M. D. Sefcik and J. Schaffer, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 21, 1055 (1983).
81. R. M. Barrer, *J. Membrane Sci.*, 18, 25 (1984).
82. G. H. Fredrickson and E. Helfand, *Macromolecules*, 18, 2201 (1985).

33. S. M. Jordan, W. J. Koros, and G. K. Fleming, J. Membrane Sci., 30, 191 (1987).
34. S. M. Jordan, W. J. Koros, and J. K. Beasley, J. Membrane Sci., 43, 103 (1989).
35. S. Zhou and S. A. Stern, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 27, 205, (1989).
36. A. J. Kovacs, Adv. Polym. Sci., 3, 394 (1963).
37. S. E. B. Petrie, J. Polym. Sci. Part A-2, 10, 1255 (1972).
38. J. M. Hutchinson, and A. J. Kovacs., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 14, 1575 (1976).
39. S. C. Jain and R. Simha, Macromolecules, 15, 1522 (1982).
40. J. M. Hutchinson, and A. J. Kovacs., Polym. Eng. Sci., 24 1087 (1984).
41. R. E. Robertson, R. Simha, and J. G. Curro, Macromolecules, 17, 911 (1984).
42. V. P. Privalko, S. S. Demchenko, and Y. S. Lipatov, Macromolecules, 19, 901 (1986).
43. J. M. G. Cowie and R. Ferguson, Macromolecules, 22, 2307 (1989).

化学的組成による膜構造の設計と

気体輸送特性

第2章 ポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の気体輸送特性

2-1 緒言

実用的な選択透過膜は分離係数が大きいだけでなく透過性が高いことが必要となる。気体の透過性を支配する因子として気体の溶解性、拡散性がある。液体状高分子膜の溶解度係数は第1章で述べたように気体の沸点や臨界温度に依存し、高分子の種類に余り寄らないとされている。一方、気体の拡散性は高分子鎖の運動性に関係する自由体積に依存し¹⁾、高分子膜が大きな自由体積を有する時に高い拡散性を示すと考えられる。

高い透過性を示す高分子膜を調べてみるとケイ素[Si]を含む高分子膜が有効であることに気付く。工業的に生産されている合成高分子膜の中で最も高い透過性を示すとされているのがポリジメチルシロキサン[PDMS]²⁾であり、広範囲な研究がなされている。^{3)・4)} 又、改質ポリシロキサンの気体透過膜に関する検討も多くなされており、側鎖に3級アミノ基やピリジン環を有する脂肪族、又は芳香族の残基からなるポリシロキサン膜⁵⁾、更には、他の非Si系高分子との共重合体膜^{5)・6)}などがある。Sternら⁷⁾によればPDMSのメチル基の代わりに大きな基を導入した場合は高分子鎖間隙が狭くなり、拡散性の減少に基づき透過性が減少してしまい、PDMS以上の透過性を有する高分子膜単体は得られないのではないかと考えられていたが、1983年に増田、東村らによって合成されたポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン)[PMSP]^{8)・9)} [$\bar{P}_{O_2}=4\sim10\times10^{-7}(\text{cm}^3 \text{ STP cm/cm}^2 \text{ sec cmHg})$] (単位は以後省略)はPDMSよりも1桁高い透過係数を有することが見いだされた。PMSP以外にもポリ(ビニルトリメチルシラン)とPDMSのブレンド膜¹⁰⁾ [$\bar{P}_{O_2}=5\times10^{-8}$]やポリ(ジ-トリメチルシリル-フマレート)¹⁰⁾ [$\bar{P}_{O_2}=8\times10^{-7}$]はトリメチルシリル基という球状を形成する巨大な基に起因する拡散性の増加により高い透過性を示すという興味深い結果が報告されている。このようにSi含有高分子膜は気体透過膜として有効性であることが示唆される。

本章では新たなSi含有高分子膜としてポリブタジエン膜[PB]の側鎖に種々のアルコキシシリル基を有するポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の気体輸送特性を化学的組成による膜設計の観点から検討する。先に述べたトリメチルシリル基と同様に、嵩高なアルコキシシリル基は拡散性の増加に与与することが期待される。そこで、ポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の気体輸送特性に及ぼすアルコキシシリル基の種類や架橋度の影響、更には主鎖二重結合の寄与を明らかにし、ポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の気体輸送機構を解明する。

2-2 実験方法

2-2-1 試料調製

本研究に用いた種々の側鎖構造を有するポリアルコキシシリルブタジエン¹¹⁾は日産化学工業(株)より提供された。これらの側鎖構造、及び略号をTable 2-1に示す。これらの試料は以下に示す製膜性を向上させるための架橋反応、及びポリアルコキシシリルブタジエンの主鎖にある二重結合の気体輸送特性に与える寄与を明らかにするための水素添加反応により種々の膜調製がなされた。

架橋反応

各試料をテトラヒドロフラン[THF]を溶媒として溶解させた後、テフロンシャーレ上でキャストしつつ、Table 2-1に示す温度での飽和水蒸気下で架橋反応を行った。(ポリアルコキシシリルブタジエンは疎水性が強いためTHFが存在していない状態では水蒸気が拡散しにくいと考えられ、均質な架橋構造は形成しなかった。) これらの試料は所定の時間反応した後、室温まで徐冷された。透過測定に際しては必要となる膜強度を得るためにジュラガード(孔のサイズ $0.2 \times 0.02 \mu\text{m}$ 、空孔率 38%)がサポートフィルムとして用いられた。

Table2-1 Cure condition of various polyalkoxysilylbutadienes.

alkoxysilyl group	abbreviation	Tg(°C) ¹	cure temp.(°C)	cure period (h)	Tg(°C) ²
-Si(OCH ₃) ₃	PMOSB	-63	100	10	-45
-Si(OCH(CH ₃) ₂) ₃	PiPOSB	-57	100	18	-48
			120	50	52
	H-PiPOSB (hydrogenated)	-65	100	12	-25
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2 \end{array}$	di-PiPOSB	-69	100	15	-55
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2) \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	mono-PiPOSB	-76	100	15	17
-Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃	PnPOSB	-100	100	10	-90
			100	50	69
-Si(OC(CH ₃) ₃) ₃	PtBOSB	-55	-	-	-
			80	40	20
			100	48	31
-Si(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃	PnBOSB	-103	80	0.5	16
			80	2	41

1 : Tg of noncured sample

2 : Tg of cured sample

水素添加反応

水素添加反応はtri-PiPOSBだけについて以下のように行った。tri-PiPOSBの2wt%シクロヘキサン溶液に触媒[Pd(1%) on Carbon]を二重結合に対し30倍モル加え、オートクレーブ中に入れた。オートクレーブ中を H_2 で置換し、110℃に加熱後、80気圧の H_2 圧力をかけ12時間反応させた。その後、反応溶液は濾別され溶媒であるシクロヘキサンを蒸発させた。得られた試料の高分解能核磁気共鳴[NMR]が二重結合に帰属されるピークを持たないことから目的とする100%水素添加されたtri-PiPOSBが得られたことが確認された。水素添加されたtri-PiPOSBは他の試料と同様の手順で100℃で12時間架橋反応を行った。

2-2-2 測定方法

FT-IRペクトル測定

FT-IRスペクトル測定は NICOLET 5DX FT-IRスペクトロメータを用いて行った。未架橋状態のポリアルコキシシリルブタジエンは流動性であり、又、架橋状態ではもろく薄膜形成が困難であるためにATR法により測定された。

示差走査熱量計[DSC]によるTg測定

DSC測定はSSC-560-S型セルを取り付けたSSC/560型DSC[セイコー電子社製]を用いて行った。充分乾燥させた試料をDSCパン[P/N560-007 AL100-OPEN]に詰め、昇温速度 $15^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ とし、窒素雰囲気下で測定温度域-100～100℃で行った。ガラス転移温度[Tg]はガラス状態と転移領域のDSC曲線の交点より求めた。

収着測定

高分子への気体の溶解度を求める一般的な方法として重量法と容量法の2種がある。本研究では精密電気天秤を用い重量法にて測定した。用いた装置は気体導入部分と減圧部分を有する高圧容器中に精密電気天秤(CAHN社製、CAHN-2000)を組み込んだものである。(Fig. 2-1) 装置内に導入した気体の圧力はバラトロン圧

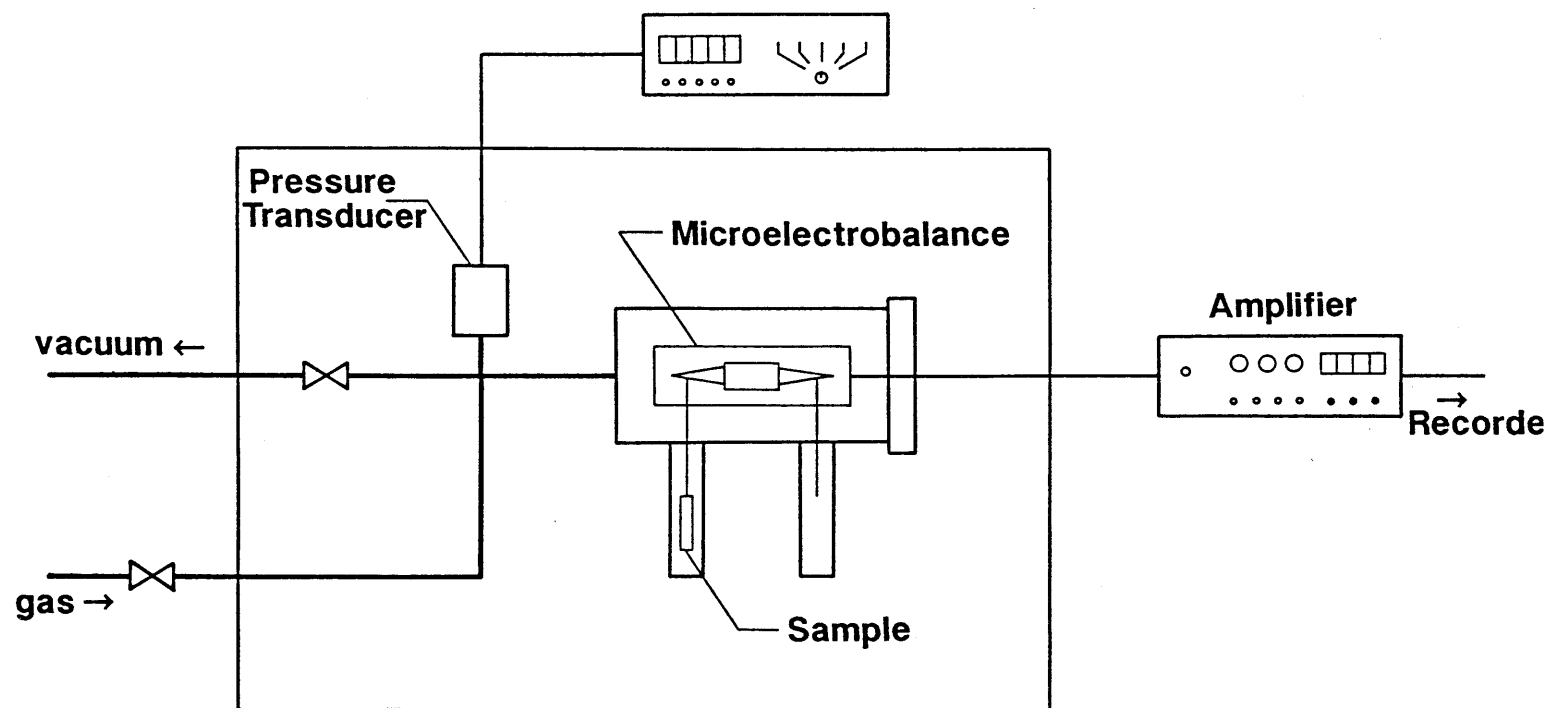


Figure 2-1 Schematic diagram of sorption apparatus.

力計(TYPE-221BA)により測定された。

次に測定手順の概略を述べる。試料を天秤の片方のアームに吊した後、系内を 10^{-4} mmHg以下に保ち試料を完全に乾燥させた。乾燥状態は試料重量に変化がなくなることにより確認した。その後、任意の圧力の気体を導入し、試料の重量変化を時間と共にレコーダー上に読み取らせた。時間経過に伴う更なる試料の重量変化が観測されなくなった時点を平衡状態とし、導入した気体による浮力補正をし平衡収着量を算出した。

透過測定

高分子膜の透過性を測定する方法には、膜を透過した気体の圧力変化を定容・定温下で測定する方法と、定温・定圧下で体積変化を測定する方法の2種がある。本研究では前者の方法を用いている。用いた装置は大別して高圧部分、透過セルそして、低圧部分の3つの部分からなる。(Fig. 2-2) 高圧部分は試料膜に透過気体を供給するためのものであり、気体の圧力を測定するためのバラトロン圧力計(TYPE-127BA)と、圧力が測定中にほとんど一定に保持されるように十分な体積を持つ気体だめとからなる。本研究に用いた透過セルの構造をFig. 2-2に示す。試料膜の取り付け部分は系内を真空状態に保ち、気体のもれと試料膜の破損を防ぐために試料膜の上下をテフロン製のリングでシールできるように設計してある。ポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の場合は膜強度が弱いためサポート用のメッシュプレートを膜の両側に置き、膜の設置時、及び測定時の破損を防ぐ工夫がなされている。そして、低圧部分には一定体積の下で透過した気体の体積を測定するためのバラトロン圧力計(TYPE-127AA)が取り付けられている。

次に測定手順の概略を述べる。透過セルに試料膜を取り付けた後、系内を 10^{-4} mmHg以下に保ち試料膜を乾燥させた。その後、高圧部分に任意の圧力の気体を導入し、膜を介して低圧部分に透過してきた気体の圧力をバラトロン圧力計により時間と共にレコーダー上に読み取らせ、定常状態に達した後の直線の傾きより透過速度を求め、定常状態透過係数を算出した。尚、本章において示す透過係数は

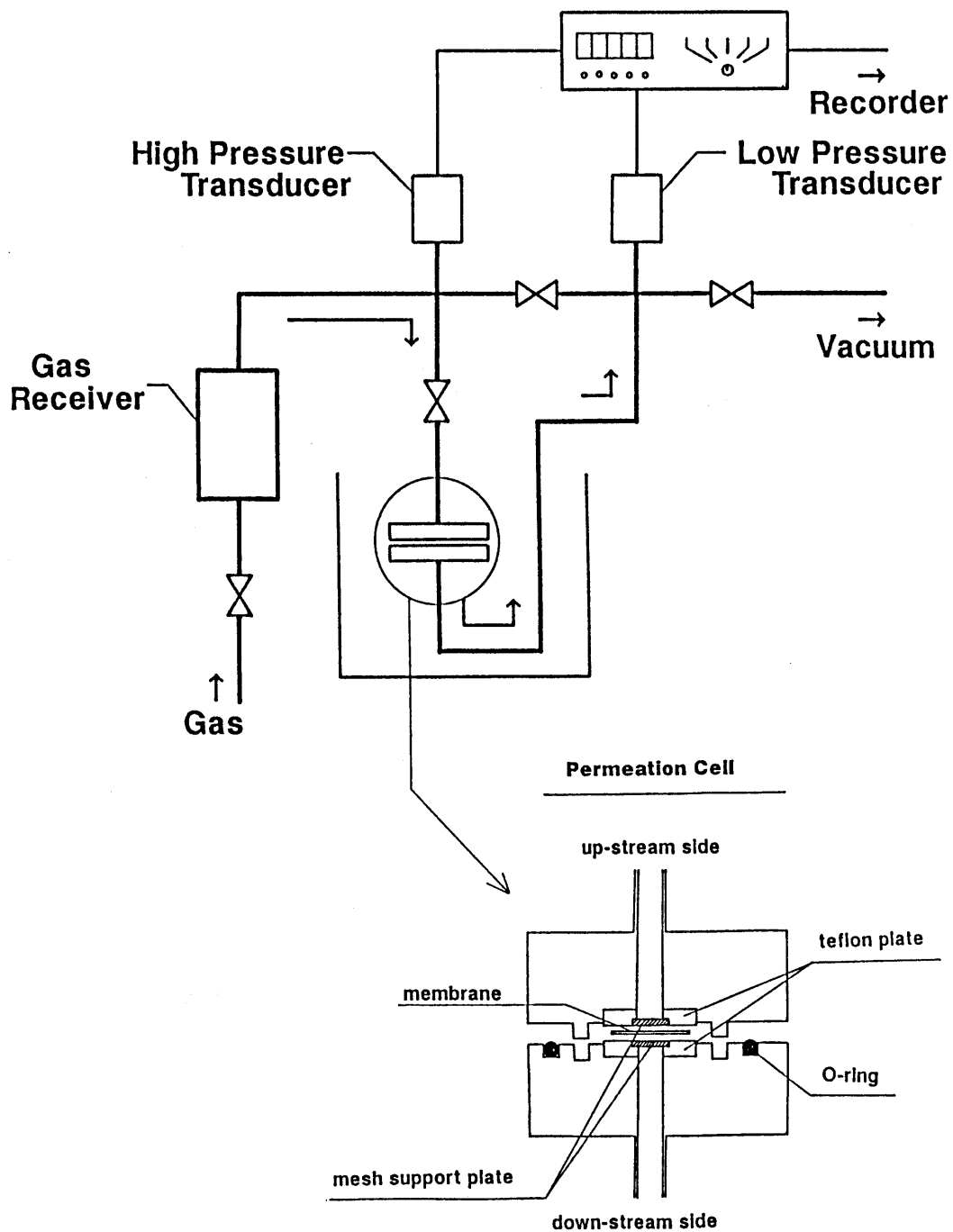


Figure 2-2 Schematic diagram of permeation apparatus and cell.

ジュラガードの空孔率で補正した値である。

収着・透過測定には市販の O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 (純度 99.99%) を精製することなく用いた

2-3 結果と考察

2-3-1 ポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜のキャラクタリゼーション

本研究に用いたポリアルコキシシリルブタジエンは未架橋状態では流動的であり、PtBOSBを除いては製膜性がなく、収着・透過測定に直接用いることは不可能である。そこでアルコキシシリル基の反応性を利用して側鎖のアルコキシ間を単度に架橋することにより製膜性を向上させた。架橋に伴う膜構造変化をFT-IRより観察する。Fig. 2-3にPiPOSBを例に、(A)未架橋試料と(B)100℃飽和水蒸気中で18時間反応させた試料のFT-IRスペクトルを比較して示した。iso-プロポキシ基 $[-OCH(CH_3)_2]$ に帰属される 2960cm^{-1} [2]の吸収、及び 1380cm^{-1} の吸収[3]は架橋反応に伴い減少し、 $-SiOH$ に帰属される 3300cm^{-1} の吸収[1]、そして $-SiO-$ に帰属される $1000\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 近傍の吸収[4]は増加している。このFT-IRスペクトルの変化は側鎖のiso-プロポキシ基が水蒸気下での加熱に伴い $-Si-O-Si-$ による架橋構造と $-SiOH$ に変化したことを示している。架橋構造の形成は未架橋状態での溶媒であるTHFに反応後の試料が溶けないことから確認された。Scheme2-1にFT-IRから予測される架橋反応を示した。架橋反応に用いられたiso-プロポキシ基の定量化のために、Fig. 2-2に示したiso-プロポキシに帰属される2個の吸収[2, 3]の減少を(A)の状態を基準に吸光度比より求めたところ、(B)の状態では約14%、(B)の条件で調製された試料を133℃の飽和水蒸気下で更に4時間反応させガラス状態を形成した時には約50%のiso-プロポキシ基が架橋反応に用いられたことが明らかになった。

次に今回用いた種々のポリアルコキシシリルブタジエン膜の架橋反応に伴うカ

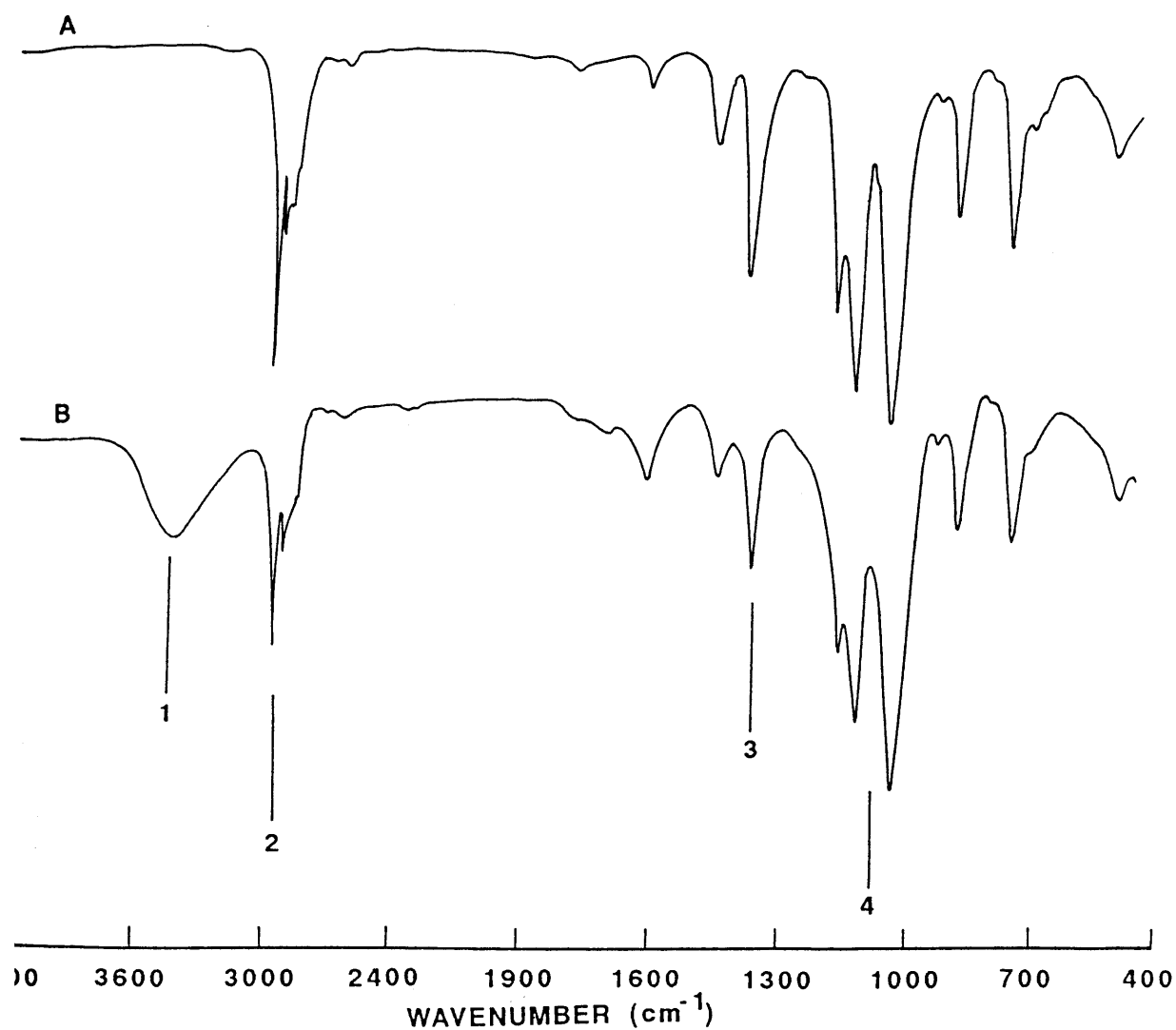
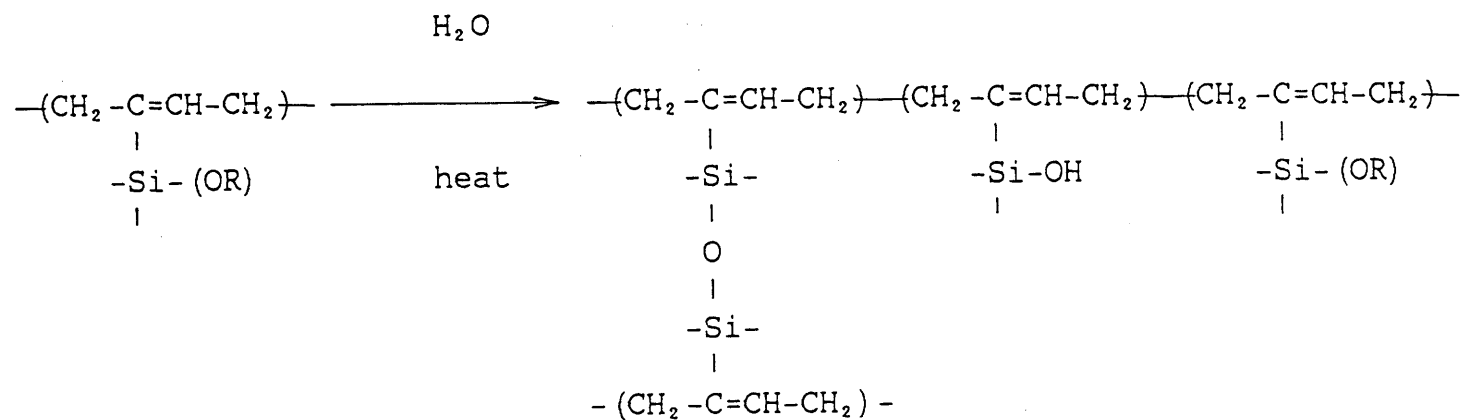


Figure 2-3 FT-IR absorption spectra of tri-PiPOSB; A: noncured tri-PiPOSB and B: tri-PiPOSB cured at 100°C for 18h.



R : alkyl group

Scheme 2-1

ラス転移温度[Tg]変化をDSC測定より求めTable2-2に併記した。架橋反応によりTgは増加し、反応条件をかえることにより25℃において液体状態、ガラス状態を制御できることが明らかになった。

2-3-2 ポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の気体収着特性

側鎖アルコキシ基の効果

側鎖アルコキシ基が嵩高い場合や直鎖状の場合のポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜(Table 2-1)の気体収着特性をまず最初に検討する。Table 2-2に液体状態にあるPiPOSB, PnPOSB, PtBOSB, PnBOSBの4種の試料膜の25℃におけるCO₂収着等温曲線より求めた溶解度係数を示した。上記4種の側鎖の違いはCO₂の溶解性には影響をもたらさなかった。

Table 2-2 CO₂ transport properties of various polyalkoxysilylbutadienes .

sample	Tg	$\bar{P} \times 10^9$	$\bar{D} \times 10^7$	$S \times 10^3$
PiPOSB	-48	123	72.8	16.9
(H-PiPOSB)	-25	116	64.1	18.1
	52	14.7	7.21	15.9
PnPOSB	-90	197	120	16.4
	69	25.5	14.6	12.1
PtBOSB	20	30.0	19.5	15.4
	31	44.7	28.1	15.9
PnBOSB	16	142	106	13.4
	41	20.8	13.6	14.0

\bar{P} : cm³ STP cm / cm² sec cmHg

\bar{D} : cm² / sec

S: cm³ / cm³ cmHg

次に側鎖の化学構造の気体収着特性に与える寄与をより詳細に検討する。

Table 2-1にその構造式を示したように、側鎖シリル基をジメチル-iso-プロポキシシリル基[mono-PiPOSB]、メチル-ジiso-プロポキシシリル基[di-PiPOSB]基、そしてトリiso-プロポキシシリル基[tri-PiPOSB]とiso-プロポキシ基の数を変えることで側鎖の嵩高さを調整した液体状態にある3種の膜に関し気体収着特性に与える側鎖化学構造の効果をCO₂, CH₄, O₂, N₂の4種の気体について検討する。Fig. 2-4に上記3種の試料膜の25℃における4種の気体の収着等温曲線を示した。各気体の収着等温曲線は試料膜が液体状態にあるのでHenry則に基づき気体の圧力に対し直線的に増加した。直線の傾きより溶解度係数を算出しTable 2-3に示した。各気体の溶解度係数はアルコキシ基の数に大きくよらないことが明らかになった。このことは序論で述べたように液体状高分子膜の持つ溶解度係数が主に気体の沸点等の性質に依存することを考慮すれば妥当な結果である。Fig. 2-5に種々の側鎖構造を有するポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜と主鎖骨格をなすPBに対する種々の気体の溶解度係数の対数値[log S]を各気体のLennard-Jonesのポテンシャルエネルギーの最小値[ϵ/k]に対して示した。これらの間にはVan Amerongen^{1,2)}が提唱したように良い直線関係が成立し、後に示す拡散性の変化を考慮すれば側鎖アルコキシシリル基は気体の溶解性に大きく寄与しないことが示唆された。

主鎖二重結合の影響

Table 2-2に水素添加後のPiPOSB [H-PiPOSB]の25℃におけるCO₂収着等温曲線より求めた溶解度係数を示した。水素添加前後の溶解度係数に大きな違いはなく、水素添加後の溶解度係数をFig. 2-5にプロットしたところ他の膜の溶解性とも同等であることから、主鎖二重結合は気体の溶解性には影響しないことが明らかになった。

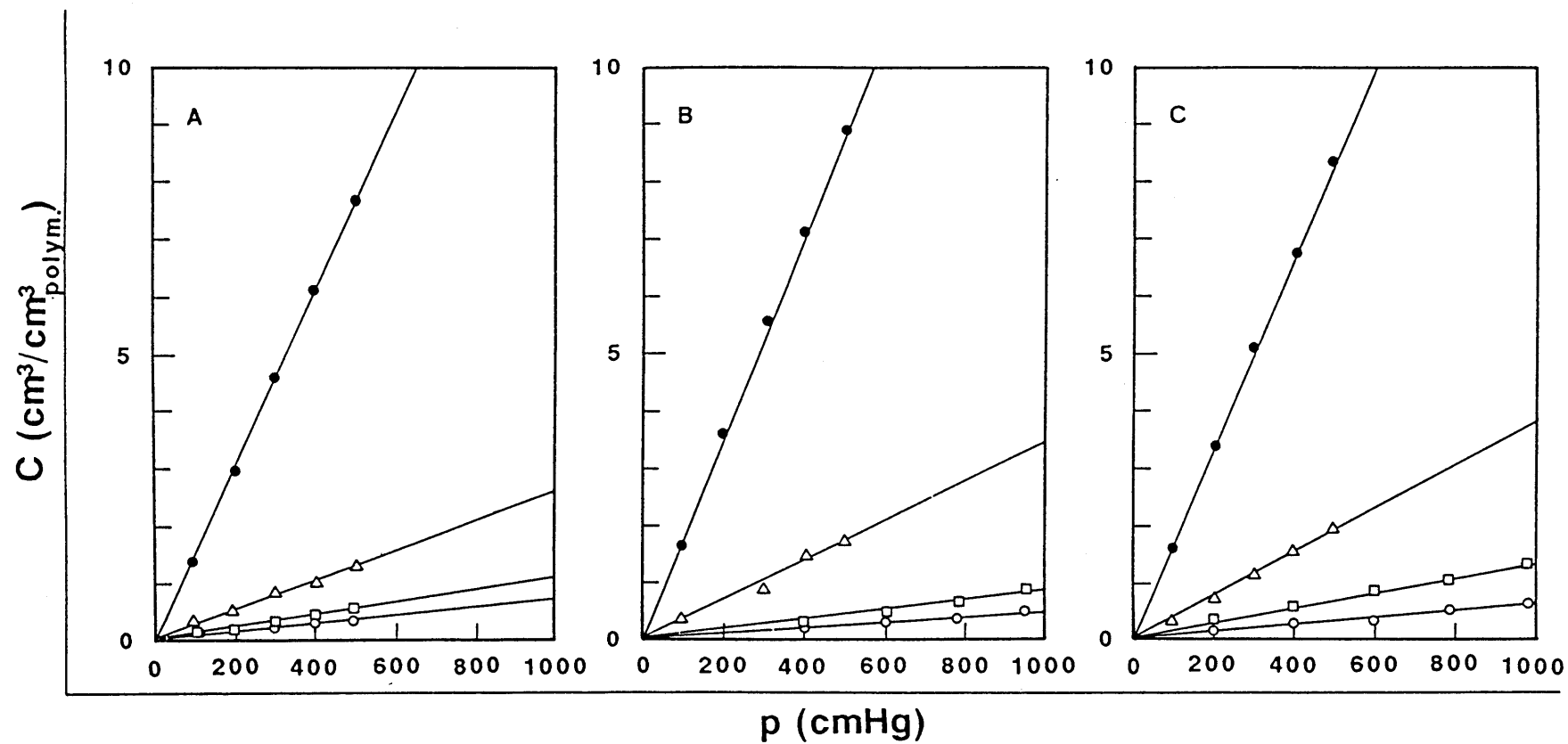


Figure 2-4 Sorption isotherms of (●) CO₂, (□) O₂, (△) CH₄, and (○) N₂ gases in various cured polyalkoxysilylbutadienes: (A) mono-PiPOSB, (B) di-PiPOSB, and (C) tri-PiPOSB.

Table 2-2 Transport properties of various polyalkoxysilylbutadienes.

	mono-PiPOSB	di-PiPOSB	tri-PiPOSB	mono-PiPOSB	di-PiPOSB	tri-PiPOSB	mono-PiPOSB	di-PiPOSB	tri-PiPOSB
	$\bar{P} \times 10^9$			$\bar{D} \times 10^7$			$S \times 10^3$		
O ₂	0.60	6.92	24.7	5.50	77.7	180	1.09	0.89	1.37
N ₂	0.15	2.54	10.9	2.05	63.5	140	0.73	0.40	0.78
CO ₂	2.32	34.5	123	1.46	19.2	72.8	15.9	18.0	16.9
CH ₄	0.31	6.32	26.3	1.03	18.4	64.1	2.98	3.43	4.10

 \bar{P} : cm³ STP cm / cm² sec cmHg \bar{D} : cm² / secS: cm³/cm³ cmHg

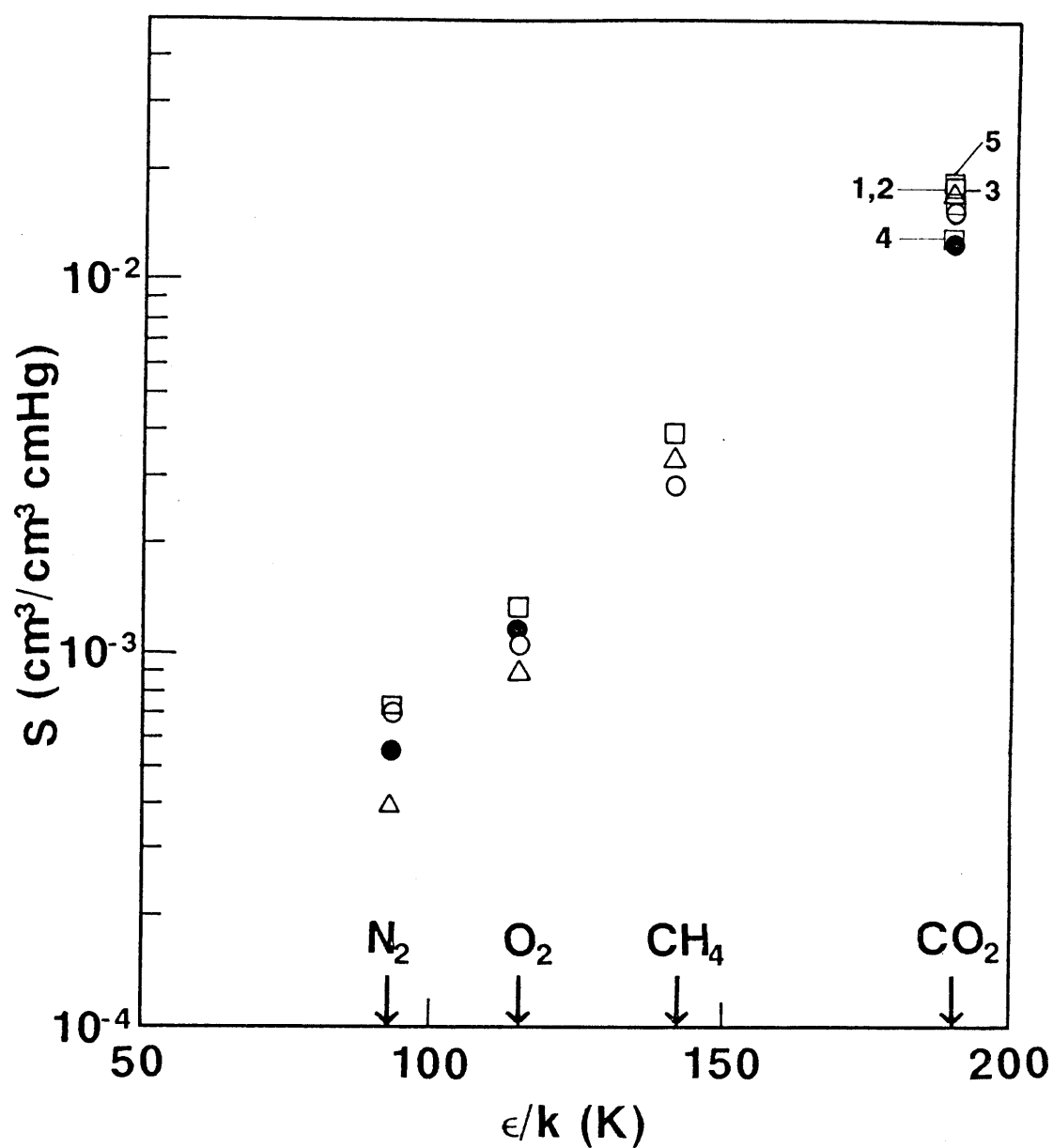


Figure 2-5 Correlation of solubility coefficient of various cured polyalkoxysilylbutadienes and PB with Lennard-Jones potential well depth of the gas: (●) PB, (○) mono-PiPOSB, (△) di-PiPOSB, (□ 1) tri-PiPOSB, (□ 2) PnPOSB, (□ 3) PtBOSB, (□ 4) PnBOSB, and (□ 5) H-PiPOSB.

2-3-3 ポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の気体透過特性

緒言で述べたようにPMSPに代表される側鎖トリメチルシリル基は分子鎖間隙を広げ拡散性を向上させ得ることが明らかにされている。そこでトリメチルシリル基と同様の効果を期待し、側鎖アルコキシ基の違い、更には主鎖二重結合が気体透過・拡散性に与える効果を検討する。

側鎖アルコキシ基の効果

Table 2-2に液体状態にあるPiPOSB, PnPOSB, PtBOSB, PnBOSBの4種の膜の25℃におけるCO₂透過・拡散係数を示した。側鎖アルキル基の違いは溶解性にほとんど影響しないことを考慮すれば、Table 2-2に見られる透過係数の違いは拡散係数が側鎖構造に大きく依存することに帰せられる。PiPOSB と PnPOSB、そして PtBOSB と PnBOSB を対象に側鎖構造の違いに注目する。iso-プロポキシシリル基とn-プロポキシシリル基の違いは、T_gの違いを考慮すれば拡散性に大きな寄与を示さないことが示唆される。一方、n-ブトキシシリル基はtert-ブトキシシリル基よりも高い拡散性を示した。この違いは直鎖状のn-ブトキシ基の運動性がバルクなtert-ブトキシ基よりも良好なためであると考えられる。

次に液体状態にあるmono-, di-, tri-PiPOSBに関しiso-プロポキシ基の数の違いが気体透過・拡散特性に与える寄与をCO₂, CH₄, O₂, N₂の各気体について検討する。Fig. 2-6に上記3種の膜の25℃における4種の気体の透過係数を示した。各膜の透過係数は試料膜が液体状態にあることを反映し圧力依存性は示さなかった。アルコキシ基の数の違いは透過性に大きく反映し、mono-, di-, tri-とiso-プロポキシ基の数が増すにつれ透過性は順次向上した。PBの透過性[ex. $\bar{P}_{CO_2} = 1.38 \times 10^{-9}$]と比較した時、各気体に対するmono-PiPOSBの透過係数はPBよりも小さくなっているが、di-, tri-PiPOSBの2種の膜に関してはPBよりも高くなっている。このようなiso-プロポキシ基の数の違いがもたらした気体透過性の違いを拡散性より考察する。 $\bar{P} = \bar{D} \cdot S$ の関係式より拡散係数を求め、Table 2-3に透過係数・溶解度係数と共に示した。先に述べたように溶解性にはiso-プロポキシ基の数の違

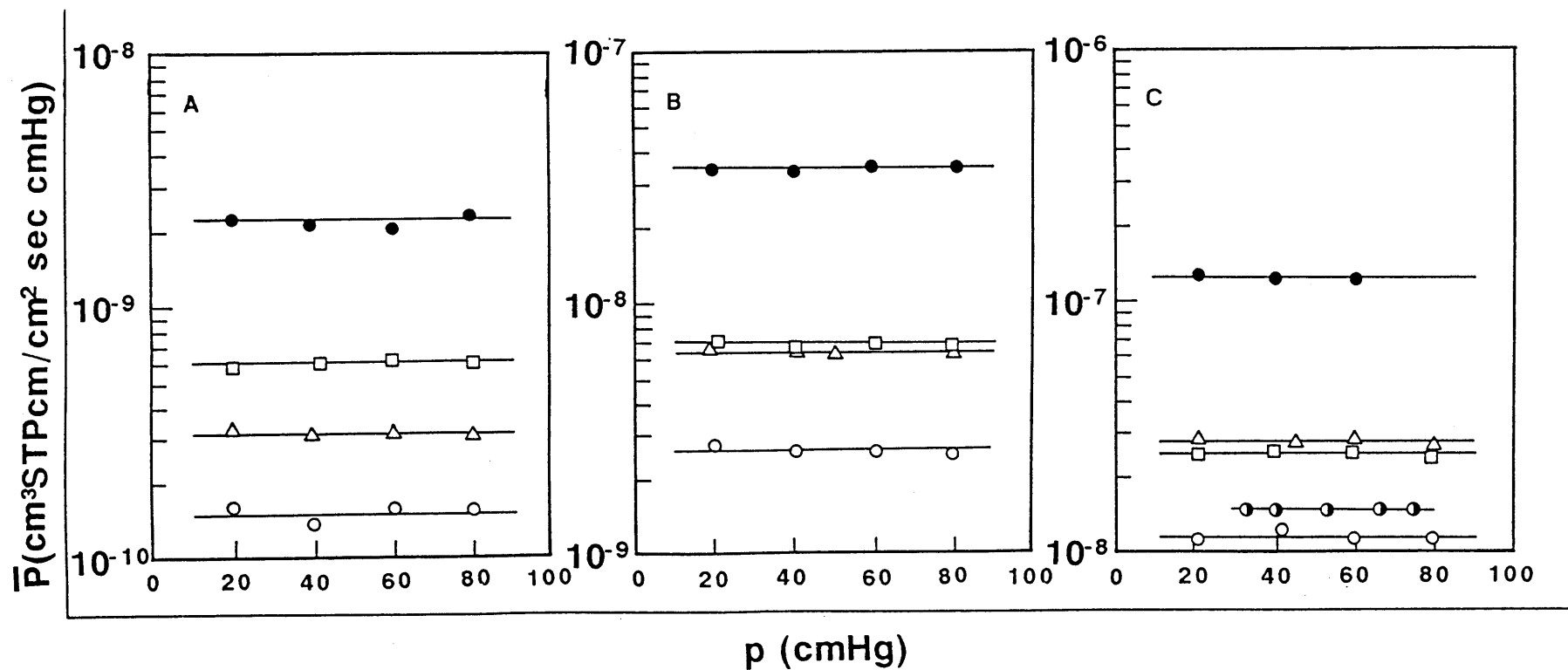


Figure 2-6 Pressure dependence of permeability coefficient of various cured polyalkoxysilylbutadienes: A: mono-PiPOSB, B: di-PiPOSB, and C: tri-PiPOSB to various gases; (●): CO₂, (□): O₂, (△): CH₄, (○): N₂, and (⊙): CO₂ glassy tri-PiPOSB.

いはほとんど影響しないことから、透過性の変化は拡散性の寄与によることが明らかである。Table 2-1に示したTgの違いも考慮しなければいけないが、mono-, di-, tri-と側鎖の嵩高さが増すに連れ拡散性は向上している。

これらの拡散性の増加は嵩高な側鎖アルコキシシリル基が分子鎖間隙を広げたことに加え、架橋反応に伴うアルコキシ基の減少が局所的に自由体積を増加させたことにより説明される。

主鎖二重結合の効果

Table 2-2に水素添加前後のPiPOSBの25℃におけるCO₂透過・拡散係数を示した。水素添加後の透過・拡散係数は若干減少するもののTgの違いも考慮して同等と見なすことができる。従って、主鎖二重結合はCO₂の透過・拡散性に影響しないことが明らかになった。

架橋の効果

2-2-1節で述べたようにポリアルコキシシリルブタジエンは架橋を進めることによりガラス状態を形成する。そこでガラス状態にあるPMOSB, PiPOSB, PnPOSB, PtBOSB, PnBOSBの5種の膜の気体輸送特性を検討する。Table 2-2に各試料膜の25℃、100cmHgにおけるCO₂の透過・拡散・溶解度係数を示した。液体状態と比較して溶解度係数に大きな違いは見られなかったが、透過・拡散係数はセグメントの運動性の低下を反映して減少した。又、液体状態にあるPtBOSBとPnBOSBに見られた拡散性の違いは液体状態と比べ減少し、PnPOSBの方がPtBOSBよりも若干小さくなっている。このことはガラス化に際し直鎖状のn-ブトキシ基の運動性が抑制されたことに加え、嵩高さの違いがtert-ブトキシ基ほどの拡散に寄与する自由体積(ミクロボイド)をガラス化に際し形成し得たかったことなどが考えられる。

2-3-4 ポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の気体分離特性

上記のようにポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜はPDMSに匹敵する高い透

過性を有することが明らかになった。これらの膜を気体分離膜として応用する場合に分離性も重要な問題となる。そこで、 O_2 と N_2 を対象に、種々のポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の分離特性について検討する。Fig. 2-7に本研究に用いた種々のポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の O_2 透過係数と O_2 と N_2 の分離性の関係を他の高分子膜と比較して示した。これらの膜は高い透過性を示し、又、 O_2 と N_2 分離性も2~4の間に存在し比較的良好である。従って、ポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜は気体分離膜として有効であることが示唆された。

2-4 結言

この章ではポリブタジエン側鎖に種々のアルコキシシリル基を導入したポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の気体輸送特性について検討した。気体溶解性は側鎖アルコキシ基の違い、主鎖二重結合の存在には依存せずほぼ同じ値を示すことが結論づけられた。これらの因子は透過性には拡散性の差として顕著に反映した。アルコキシ基(iso-プロポキシ基)の数が増すに伴い拡散性は向上した。アルキル基の違いも拡散性の変化をもたらした。iso-プロポキシ基とn-プロポキシ基の違いは拡散性に寄与しなかったが、tert-ブトキシ基よりもn-ブトキシ基の拡散性は向上した。この違いは直鎖状のn-ブトキシ基がバルクなtert-ブトキシ基よりも良好な運動性を有し、架橋により持たられる局所的な自由体積の違いによるものと思われる。一方、主鎖二重結合は気体輸送特性に影響しないことが明らかになった。液体状態にあるポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の高い拡散性は、嵩高な側鎖が分子鎖間隙を広げたことに加え、架橋反応により嵩高な側鎖の一部が-Si-O-Siと-Si-OHに変わることにより局所的な自由体積が増加したことに起因する。架橋度の違いも気体輸送特性に影響を及ぼした。架橋度が増すに伴い溶解度係数に大きな違いは見られなかったが、透過・拡散係数はセグメントの運動性の低下を反映して減少することが確認された。ポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の透過機構を更に明らかにするためには、架橋度の正確な定量

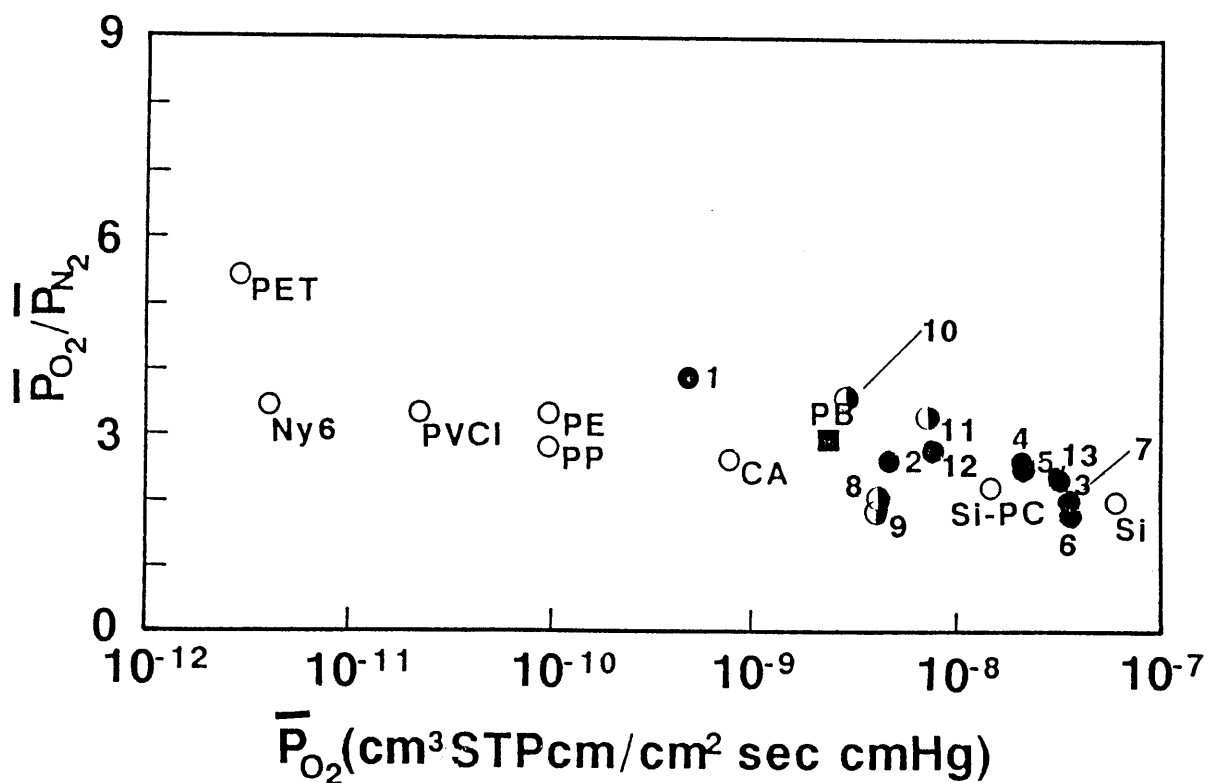


Figure 2-7 Plots of O_2 permeability coefficient vs. permselectivity of O_2 to N_2 for various cured polyalkoxysilyl-butadienes: rubbery state: (1) mono-PiPOSB, (2) di-PiPOSB, (3) PiPOSB, (4) PMOSB, (5) and (13) PtBOSB, (6) PnPOSB, (7) PnBOSB, and (12) H-PiPOSB, and glassy state: (8) PnPOSB, (9), PnBOSB (10) PiPOSB, and (11) PtBOSB. Those of other polymer membranes; PET: polyethylene-terephthalate, Ny6: Nylon6, PVCl: polyvinylchloride, CA: cellulose acetate, Si-PC: dimethylsiloxane - carbonate block copolymer, and Si: polydimethylsiloxane.

化が必要となるであろう。

以上のように、種々のポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜は高い透過性を示し、又、 O_2 と N_2 の分離性も2~4の間に存在し比較的良好であることより気体分離膜として有効であることが示唆された。

REFERENCES

1. H. Fujita, *Adv. Polym. Sci.*, 3, 1 (1961).
2. S. M. Allen, M. Fujii, V. Stannett, H. B. Hopfenberg, and J. L. Williams, *J. Membrane Sci.*, 2, 153 (1977).
3. 仲川 勤, 化学装置, 7月号, 20 (1979).
4. N. Minoura, S. Tani, and T. Nakagawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 883 (1978).
5. 仲川 勤, 高分子, 37, 832 (1988).
6. W. J. Ward III, W. R. Browall, and R. M. Salemme, *J. Membrane Sci.*, 1, 99 (1976).
7. S. A. Stern, V. M. Shah, B. J. Hardy, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 25, 1263 (1987).
8. T. Masuda, E. Isobe, and T. Higashimura, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7473 (1983).
9. K. Takada, H. Matsuya, T. Masuda, and T. Higashimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1605 (1985).
10. 仲川 勤, 山田 純男, "機能性有機薄膜" 日本化学会編, 学会出版センター, 93 (1984).
11. S. Nakahama, A. Hirao, K. Takenaka, and T. Hattori, *Polym. Prep. Jpn.*, 34, 1885 (1985).
12. G. J. Van Amerongen, *J. Polym. Sci.*, 5, 307 (1950).

第3章 ポリマーブレンドの気体収着特性

3-1 緒言

高分子材料に要求される種々の性能と機能を達成するには単一の均一重合体だけでは限界がある。この問題へのアプローチとして、多角的な性能・機能化をブロックあるいはグラフト共重合体、更にはポリマーブレンドなどの多成分系高分子材料により見いだそうとする試みがなされている。^{1) - 5)} 多成分系高分子材料の作成の1つの手段であるポリマーブレンドは混合という簡単な方法で必要とする物性を得られるという点で非常に興味深い。従来、ポリマーブレンドは混合の自由エネルギーに対する混合のエントロピーの項の寄与が高分子の高い重合度のために小さく、エンタルピー項も正の場合が多いため非相溶であると考えられてきた。しかしながら、最近幾つかのポリマーブレンドはセグメントオーダーで混合することが確認され、又、熱的制御により相溶・相分離を可逆的に起こし得ることも見い出されてきている。^{1) - 5)} このような背景を踏まえて、近年ポリマーブレンドの気体輸送特性に関する研究が気体分離性やバリアー性の向上を目的として進められている。^{1) , 6) - 15)} 更には、気体をプローブとして用いることによりポリマーブレンドの相溶性を確認する可能性に関しても報告されている。^{1) , 6)} ポリマーブレンドの気体輸送特性を制御し得る特徴的因子として2つ考えられる。1つはポリマーブレンドの組成であり、もう1つはポリマーブレンドの相溶・非相溶状態である。相溶状態にあるポリマーブレンド系の組成の違いが気体輸送特性に与える影響については種々の系について報告されているが、相溶状態から相分離状態への相転移がもたらす気体輸送特性への影響についての報告はなされていない。相溶・相分離状態が与える高分子膜構造の違いと気体輸送特性の関連を明らかにすることは、ポリマーブレンドの気体透過機構を更に明らかにすると共に、透過性制御に関する一つの指針を示すことになるであろう。

本章においてはポリマーブレンドの気体輸送機構の基礎的知見として、25℃に

においてガラス状態であるポリスチレン[PS]と液体状態であるポリビニルメチルエーテル[PVME]のブレンド系に注目し、組成の違いや、相溶状態から非相溶状態への相転移が気体収着特性に与える影響を明らかにすると共に、相溶・相分離 PS/PVMEブレンドのガラス状態の非平衡性についても検討する。

3-2 実験方法

3-2-1 試料調製

PS[東ソー(株)製、 $M_w=10.2 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=1.02$]とPVME[東京化成工業(株)製、 $M_w=6.8 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=2.2$]をブレンド試料として用いた。PVMEは膜調製前に、PVMEの30%水溶液を約40℃に加熱することで相分離させ、低分子成分、及び不純物を含んだ上澄み液を除去するという手順を数度繰り返し精製した。一方、PSは精製することなくそのまま用いられた。

相溶性ブレンド膜の調製

相溶状態にあるブレンド膜はPSとPVMEをトルエンを共通溶媒とする三成分系で混合し完全に溶解させた後、室温にてキャストし調製された。この方法に従い、PS/PVME=100/0, 75/25, 50/50, 20/80, 0/100の重量比の各ブレンド膜を得た。得られた膜は透明であり相溶性であることが確認された。

相分離ブレンド膜の調製

相分離ブレンド膜は上記のPS/PVME=75/25, 50/50, 20/80の各相溶状態の膜を後に示すPS/PVME系の相図(Fig. 3-3)に基づき、それぞれ125℃, 110℃, 170℃に昇温し相分離させた後、液体窒素を用いてそれらの相分離状態を保持することで調製された。得られた膜は白濁しており相分離状態であることが確認された。

3-2-2 測定方法

DSC測定

相溶状態、及び相分離状態のブレンド膜のDSC測定は2-2-2節に従い行った。測定温度範囲は -140°C から 140°C までとし、昇温速度は $15^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ である。ガラス転移温度 $[T_g]$ の決定は2-2-2節に従った。

収着測定

収着測定装置、及び測定方法は2-2-2節に従った。

3-3 結果と考察

3-3-1 PS/PVMEブレンド膜のキャラクタリゼーション

PS/PVMEブレンド系は下部臨界共溶温度(LCST)を有し、熱力学的に相溶系であることが確認されている。^{5), 16), 17)} このブレンド系は 25°C においてガラス状態にあるPS $[T_g = 72^{\circ}\text{C}]$ と液体状態にあるPVME $[T_g = -26^{\circ}\text{C}]$ からなり、その組成を変えることにより、広範囲に渡りブレンド系の T_g を変え得る。そこで、種々の組成からなるPS/PVMEブレンド系の T_g をDSC測定より評価した。DSC測定はポリマーブレンド系の相溶性を評価する1つの手段として種々のブレンド系に対し検討され、ブレンド系の相溶性が良い場合は両成分の中間位置に単一の T_g を示すのに対し、相分離状態ではそれぞれの相に帰属される2つの T_g を示すことが知られている。⁵⁾

Fig. 3-1(a)～(c)に共通溶媒であるトルエンよりキャスト法により調製されたPS/PVME=75/25, 50/50, 20/80の各ブレンド試料のDSCサーモグラムを示した。それぞれの組成でのPS/PVMEブレンド試料の T_g はPSとPVMEの T_g の間に1つのみ存在し、得られた各ブレンド試料が相溶状態にあることを示唆した。又、この結果より 25°C においてPS/PVME=75/25の試料はガラス状態にあり、PS/PVME=50/50, 20/80の各試料は液体状態にあることが明らかになった。Fig. 3-2に今回のDSC測定の結果

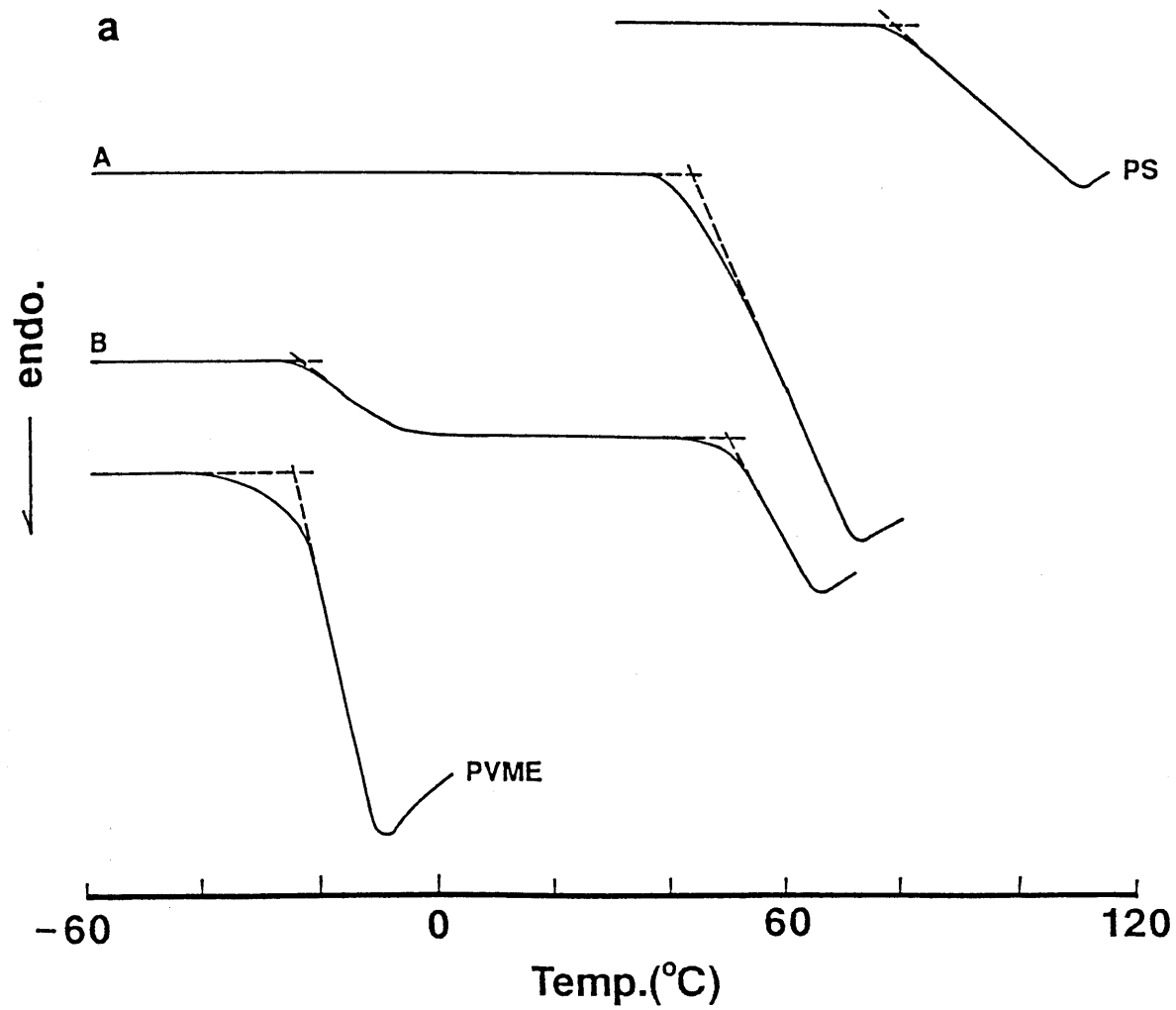


Figure 3-1(a) DSC thermograms of homopolymer (PS & PVME) , single-phase (A) and phase-separated (B) PS/PVME (75/25) blend.

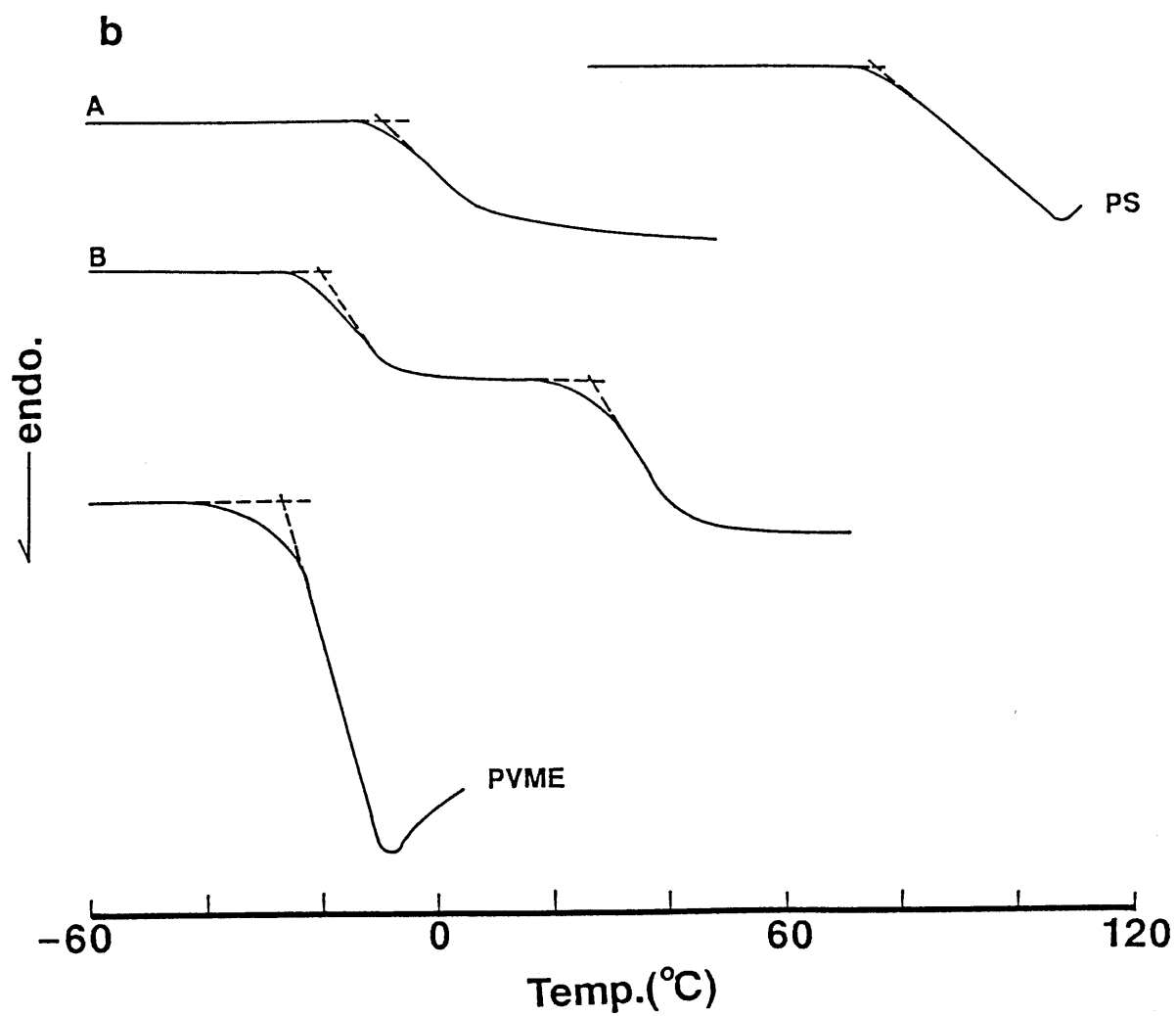


Figure 3-1(b) DSC thermograms of homopolymer (PS & PVME) , single-phase (A) and phase-separated (B) PS/PVME (50/50) blend.

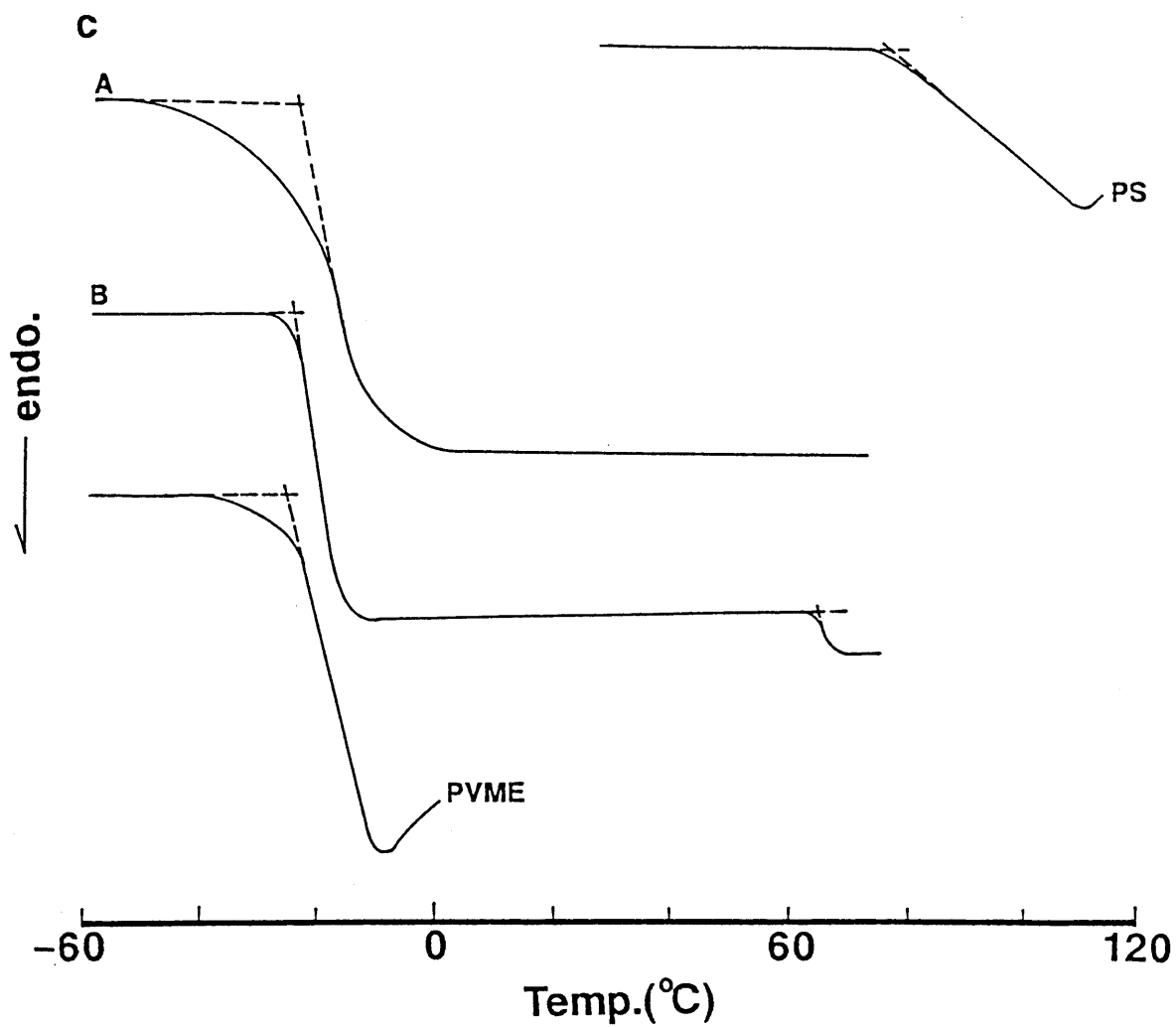


Figure 3-1(c) DSC thermograms of homopolymer (PS & PVME) , single-phase (A) and phase-separated (B) PS/PVME (20/80) blend.

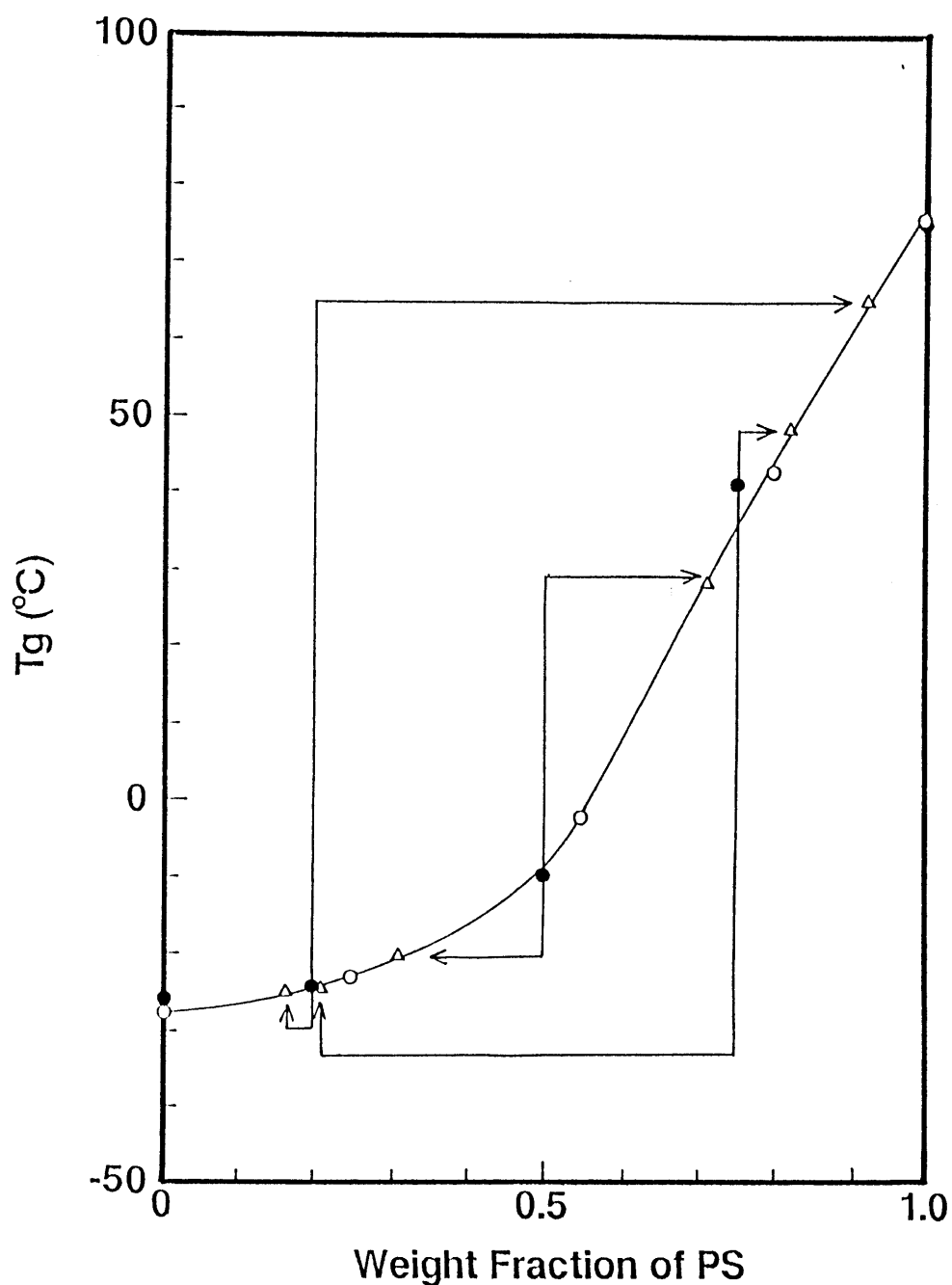


Figure 3-2 Glass transition temperature (T_g) of single-phase and phase-separated PS/PVME blends with various compositions as a function of weight fraction of PS; ○ : T_g with single-phase PS/PVME blends determined by dilatometry¹⁶⁾, ● : T_g of single-phase PS/PVME blends determined by DSC measurement, and △ : two T_g 's of phase-separated PS/PVME blends determined by DSC measurements.

と、以前報告された相溶状態にあるPS/PVMEブレンド系のディラトメトリー測定の結果¹⁶⁾より得られたTgをPSの重量分率に対し示した。この図はPS/PVMEブレンド系の組成とTgの関係を明らかにしている

一方、Fig. 3-1(a)～(b)に併記したように相分離したPS/PVMEブレンド試料には2つのTgが観測された。得られた2つのTgはそれぞれPSとPVMEのTgの間に位置し相分離がもたらした2相は純粋なPSとPVMEの両成分から形成されているのではなく、ある組成を有する2相からなっている意味している。更に、これら2相のTgは今回示した条件下で得られた相分離構造が、25℃において液体状態、ガラス状態の2相より形成されていることが明らかになった。相分離状態にある2相の組成はそれぞれのTgよりFig. 3-2を用い予測することができる。即ち、Fig. 3-2に示した相溶状態にある各組成のTgを結んだ曲線に、Fig. 3-1より得られた相分離状態の2相のTgをそれぞれプロットし、その時の横軸の値を読み取り、相分離状態にある2相の組成を予測しTable 3-1に示した。このようにして予測された組成比はPS/PVMEブレンド系の相図(Fig. 3-3)を用いて得られた値と良い一致を示した。

3-3-2 相溶・非相溶PS/PVMEブレンド膜の気体収着特性

相溶状態にあるPS/PVMEブレンド膜のCO₂収着特性について検討する。Fig. 3-4にPSとPVMEの25℃におけるCO₂収着等温曲線を示した。PSは25℃においてガラス状態にあるので二元収着モデル[(1-6)式]に基づく収着曲線を呈した。これに対し、PVMEは液体状態にありその収着挙動はHenry則のみに支配され、圧力の増加と共に直線的に増加した。CO₂の収着量は全圧力範囲でPVMEの方がPSよりも大きかった。このような収着挙動の異なる両成分をブレンドすることに伴う収着挙動の変化について次に示す。Fig. 3-5(a)～(c)に相溶状態にあるPS/PVME=75/25, 50/50, 20/80の各ブレンド膜の25℃におけるCO₂収着等温曲線を示した。液体状態にあるPS/PVME=50/50, 20/80の2種のブレンド膜はHenry則のみに従いCO₂収着量は圧力に対し直線的に増加しているのに対し、ガラス状態にあるPS/PVME=75/25のブレンド膜は二元収着モデルに基づく曲線を呈している。液体状態にある膜の

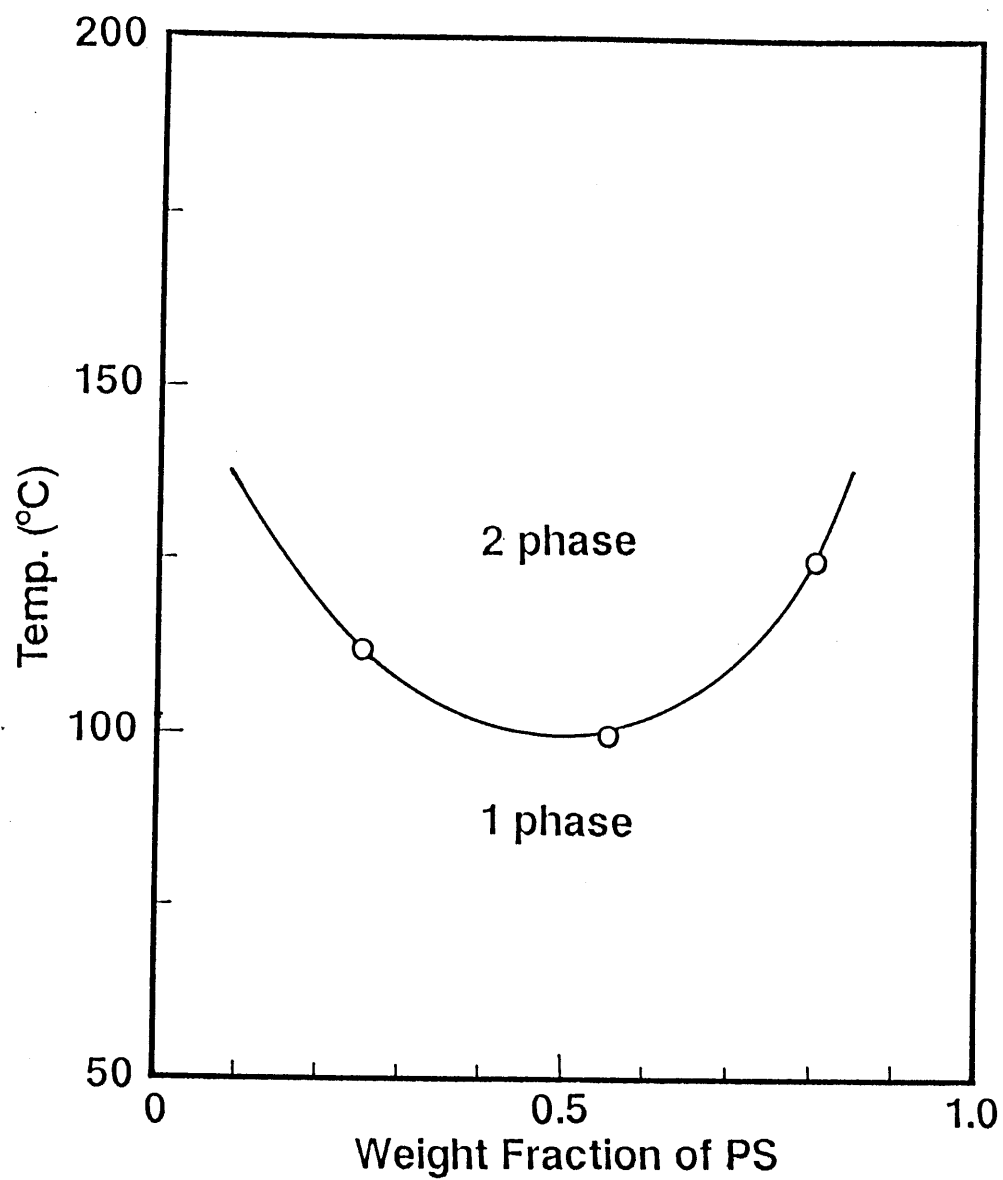


Figure 3-3 Phase diagram of PS/PVME blend observed by dilatometry¹⁶⁾.

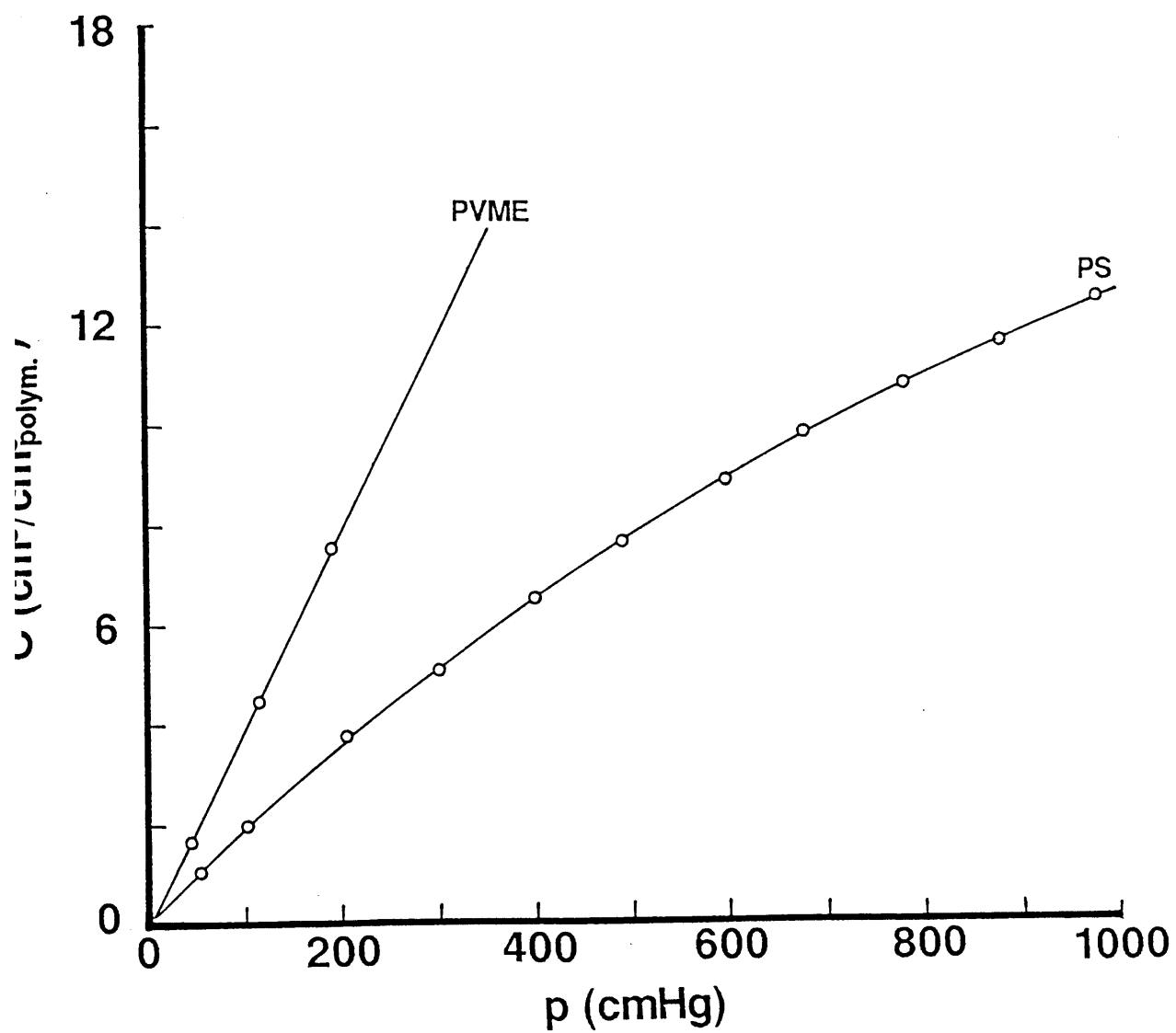


Figure 3-4 CO₂ sorption isotherms of PS and PVME films at 25°C.

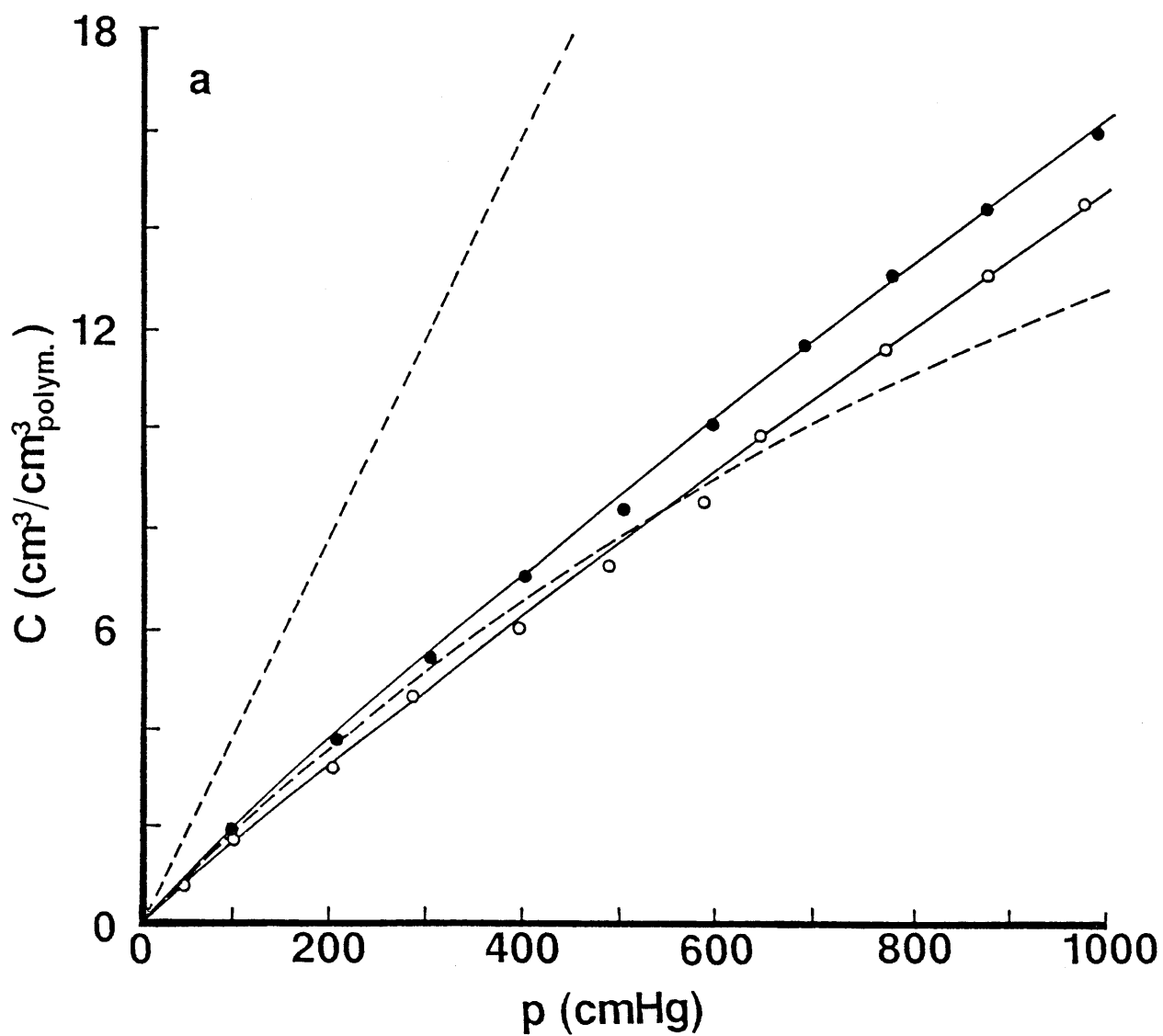


Figure 3-5(a) CO₂ sorption isotherms of single-phase (○) and phase-separated (●) PS/PVME(75/25) blend film at 25°C. Dashed lines are the isotherms of PS (lower) and PVME (upper).

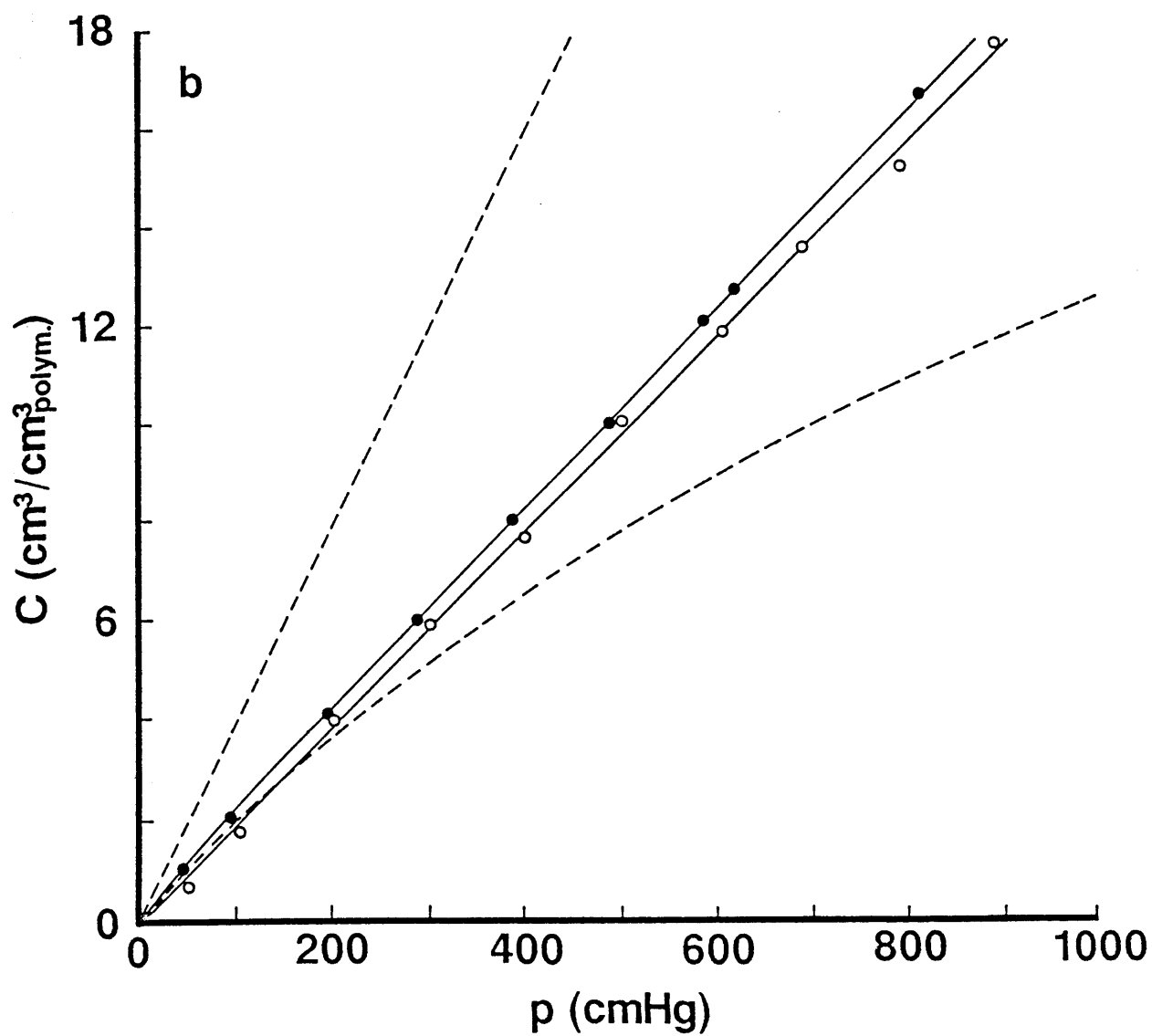


Figure 3-5(b) CO₂ sorption isotherms of single-phase (○) and phase-separated (●) PS/PVME(50/50) blend film at 25°C. Dashed lines are the isotherms of PS (lower) and PVME (upper).

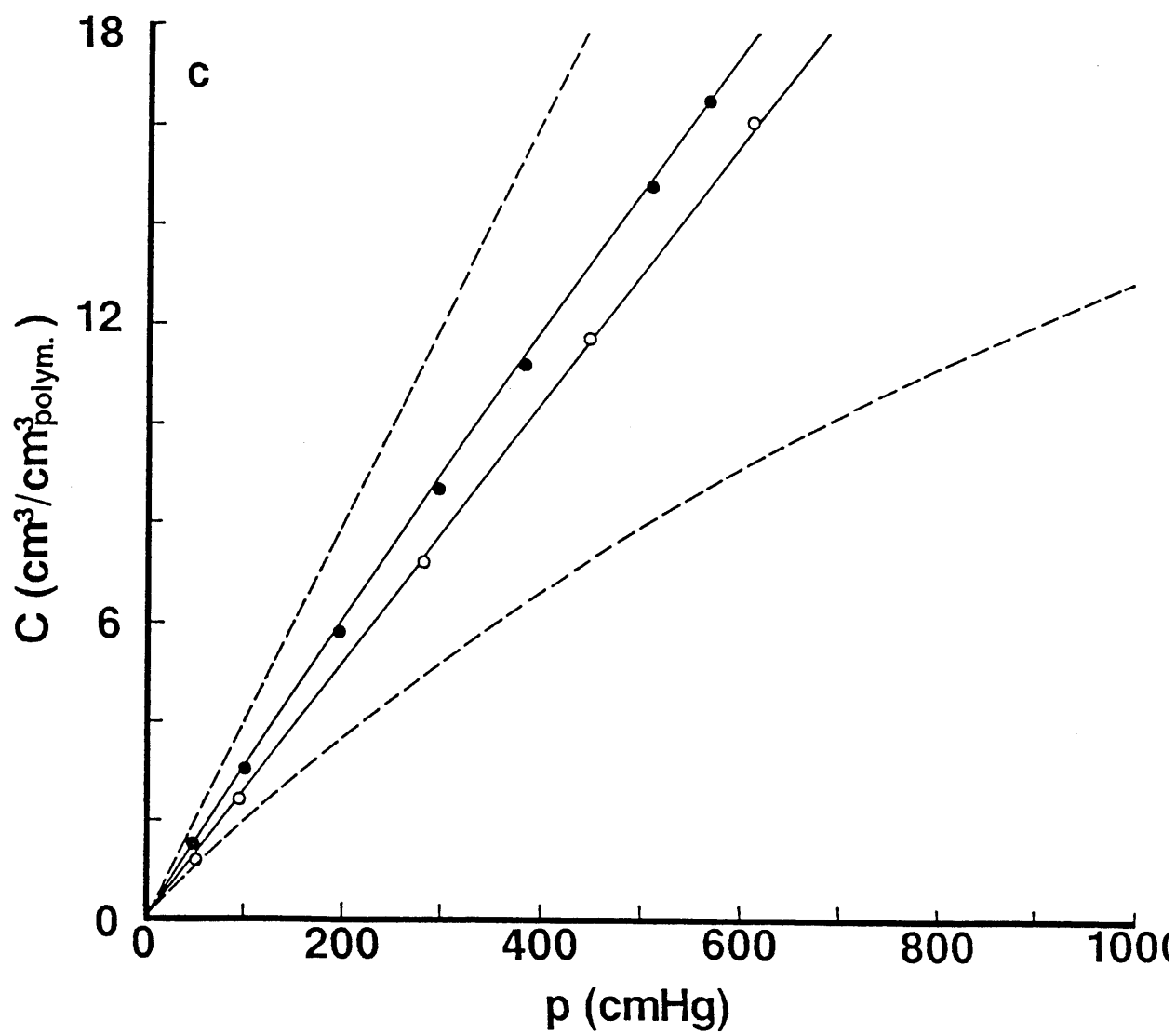


Figure 3-5(c) CO₂ sorption isotherms of single-phase (○) and phase-separated (●) PS/PVME(20/80) blend film at 25°C. Dashed lines are the isotherms of PS (lower) and PVME (upper).

収着等温曲線にはHenry則を、ガラス状態にある膜のそれには二元収着モデルを用い解析し、得られた収着パラメータ(k_D , b , C_H')をTable 3-1に示した。 k_D はPVME組成の増加に伴い向上し、逆にガラス状態に帰属される2つの収着パラメータ、 C_H' と b は減少した。 k_D がPVME組成の増加と共に向上することに起因し、高圧側においては各ブレンド膜の収着量はPSとPVMEの中間に位置しているが、Fig. 3-5(a), (b)に示したPS/PVME=75/25, 50/50の低圧側におけるCO₂収着量はPSよりも小さくなっている。この低圧側での逆転はガラス状態での非平衡性の違いとして解釈される。Table 3-1に示したようにPVME組成の増加に伴い k_D が増加する一方で C_H' , b というガラス状態に固有の収着パラメータは減少する。PSはPS/PVME=75/25, 50/50の2種のブレンド膜と比較して k_D の値は小さいものの、これらのブレンド膜よりも高い非平衡性に基づき大きな C_H' , b の値を有している。このことは二元収着モデルが意味するように、 C_H' , b の寄与が顕著に現れる低圧領域においてPSの収着量は上記のブレンド膜よりも高くなるが、高圧側においては k_D の寄与が大きくなるために収着量の逆転が生じたと考えられる。通常ならガラスとなるPS成分と液体となるPVME成分とからなるこのブレンド系は、その組成に応じてガラス状態、液体状態を取り得る。この状態の違い、即ち非平衡性の存在の有無によりによりCO₂収着量は全圧力範囲で系統的变化を示さず、非平衡性の寄与が顕著に現れる低圧側で収着量の逆転をもたらすことは興味深いことである。

k_D の組成依存性よりブレンドの相溶状態を評価することができる。^{1)・6)} ブレンド系の k_D の混合則は3成分系でのFlory-Huggins理論から展開することができる。Flory-Huggins理論において、高分子p中の低分子1の活量 $[a_1]$ は、

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) + \chi_{1p}(1 - \phi_1)^2 \quad (3-1)$$

で表される。ここで ϕ_1 は低分子の体積分率、 χ_{1p} は高分子と低分子間の相互作用パラメータ($\chi_{ij} = z\Delta w_{ij}/RT$; z :格子の配位数、 Δw_{ij} : i, j 成分の交換エネルギー、 R :気体定数、 T :絶対温度)である。高分子2, 3の混合系の低分子1の活量も同様に、

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) + (\chi_{12}\phi_2 + \chi_{13}\phi_3)(1 - \phi_1) - \chi'_{23}\phi_2\phi_3 \quad (3-2)$$

と表し得る。ここで、 χ'_{23} は

Table 3-1 dual-mode sorption parameters of various miscible and immiscible PS/PVME blend films.

sample	T _g (°C)	C _H ' (cm ³ /cm ³)	b×10 ³ (cmHg ⁻¹)	k _D ×10 ² (cm ³ /cm ³ cmHg)
PS	74.8	4.1	2.36	1.12
75/25 (single-phase)	41.8	1.5	1.45	1.41
75/25 (phase-separated)	83/17	48.0	2.4	2.76
	21/79	-24.0	-	1.49
50/50 (single-phase)	-10.3	-	-	2.01
50/50 (phase-separated)	73/27	28.0	0.4	4.73
	31/69	-20.0	-	2.05
20/80 (single-phase)	-24.6	-	-	2.62
20/80 (phase-separated)	74/26	35.4	1.1	3.95
	19/81	-25.2	-	2.93
PVME	-26.0	-	-	4.00

$$\chi'_{23} = (V_1/V_2) \chi_{23} = (V_1/V_3) \chi_{32} \quad (3-3)$$

であり、 V_i は i 成分のモル体積、 ϕ_i は i 成分の体積分率、そして、 χ_{ij} は i, j 成分間の相互作用パラメータである。ブレンド系を 1成分として取り扱うと低分子1とブレンド間の相互作用パラメータ $[\chi_{1b}]$ は、

$$\chi_{1b} = \chi_{12}\phi_{20} + \chi_{13}\phi_{30} - \chi'_{23}\phi_{20}\phi_{30} \quad (3-4)$$

となる。ここで、 $\phi_{20} + \phi_{30} = 1$ であり、低分子1がないとした場合のブレンド組成を示している。 $\phi_1 \rightarrow 0$ の極限においてHenry則により $\phi_i = k_{D1i}a_i$ ($i : 2, 3$)であるから(3-4)式より k_D の混合則は

$$\ln k_{D1b} = \phi_{20} \ln k_{D12} + \phi_{30} \ln k_{D13} + \phi_{20}\phi_{30}\chi'_{23} \quad (3-5)$$

となる。(3-5)式を高分子成分1, 2に対し書き直すと

$$\ln k_{D12} = \phi_1 \ln k_{D1} + \phi_2 \ln k_{D2} + \phi_1\phi_2\chi'_{12} \quad (3-6)$$

の関係式が得られる。(3-6)式は $\chi'_{12} = 0$ の時に2つの高分子の k_D の間に加成性が成り立ち、 χ'_{12} がある値を持つ時に加成性からのずれを示すことを意味している。通常、ポリマーブレンドが相溶状態にある場合は χ'_{12} は負となる。

Fig. 3-6に種々の組成からなるPS/PVMEブレンド膜の $\log k_D$ をPSの重量分率に対して示した。図中の破線は加成性を仮定した時の k_D の組成依存性を示す。各組成での $\log k_D$ はこの加成性を示す破線より負のずれを示した。このことは χ'_{12} が負の値を有し、PS/PVMEブレンド系が相溶状態にあることを示唆している。 $\chi'_{12} = -0.575$ の時、実験値と(3-6)式の間にも最も良い対応を示した。この χ 値は他のポリマーブレンド系に対して得られている値^{5)・6)}と比較して妥当な値であり、PS/PVMEブレンド系の相溶性が k_D の組成依存性より評価できたことを示唆している。

次に相分離に伴う収着特性の変化について述べる。Fig. 3-5(a)～(b)に相分離状態にあるPS/PVME=75/25, 50/50, 20/80の各ブレンド膜の25℃におけるCO₂収着等温曲線を相溶状態の場合と併記し示した。各ブレンド組成においてCO₂収着量は相分離に伴い相溶状態よりも増加した。又、先に示したように相分離により生じた2相の内一方はガラス状態にあることに起因し、収着曲線はわずかに二元収着モデルに基づく曲線を呈した。そこで、これらの収着曲線に二元収着モデルを

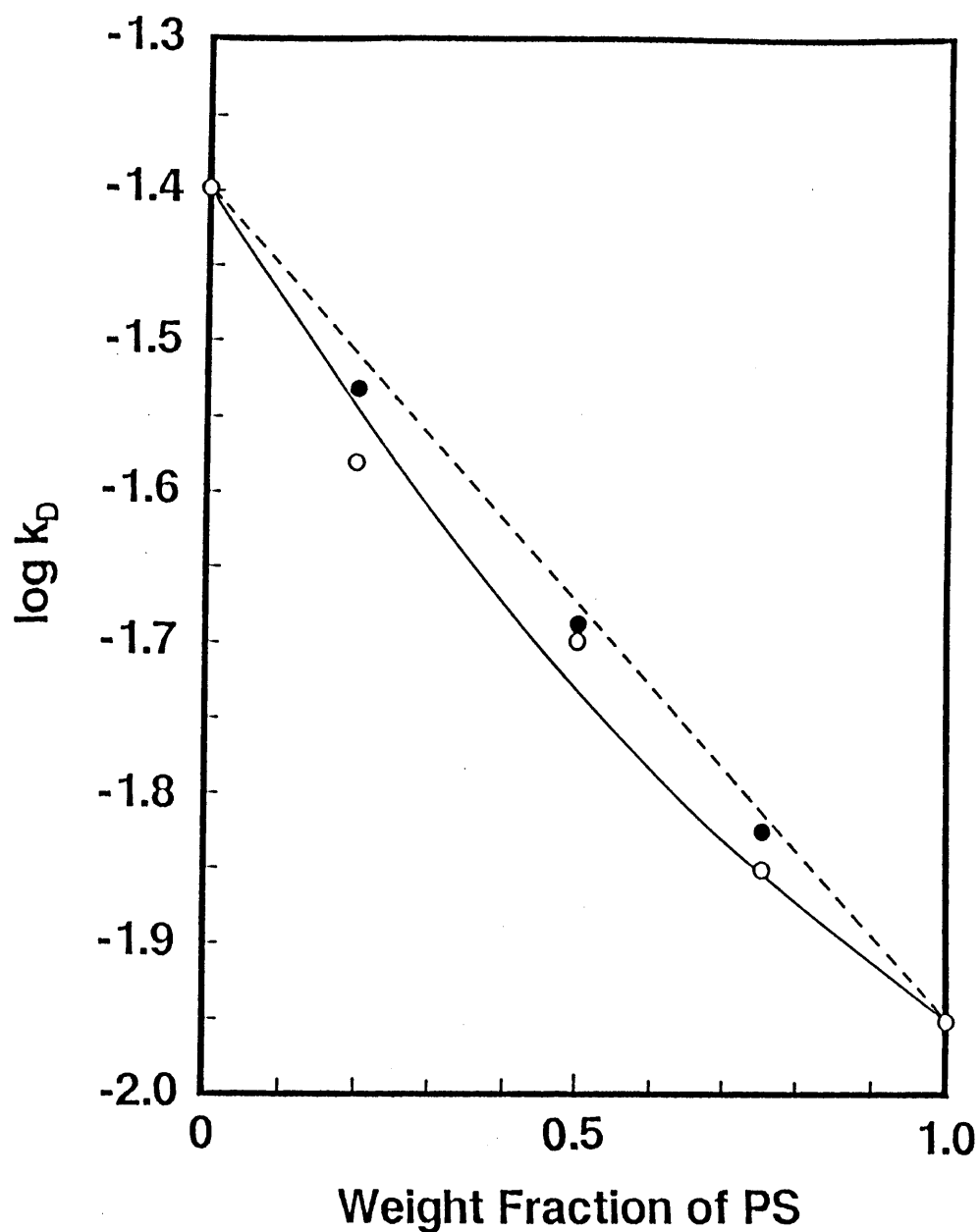


Figure 3-6 Henry's law constant (k_D) for CO_2 of single-phase (○) and phase-separated (●) PS/PVME blend films with various compositions as a function of weight fraction of PS at 25°C . Solid line is a calculated curve based on eq. (3-6). ($\chi = -0.575$)

適応し得られた二元収着パラメータをTable 3-1に示した。表に示した C_H' はFig. 3-3に示した相図より求めたガラス相の体積分率で補正し得られた値である。相分離状態での k_D をFig. 3-6にプロットした時、それらは加成性を示す破線と相溶状態での k_D との間に位置した。この結果は相分離により得られた2相が純粋なPSとPVMEからなっているのではなく、Table 3-1に示した各組成を持っていることに帰せられる。

先に述べたように相溶状態でのブレンド系が液体状態にあるかガラス状態にあるかの違いは気体収着特性を議論する上での重要な因子となる。相分離により出現するガラス相の状態、即ち非平衡性の違いは相分離状態にあるブレンド膜の気体収着特性を明らかにする上で重要である。そこで相分離により形成されたガラス相の状態を C_H' の変化より検討する。 C_H' はガラス状高分子膜の非平衡性の尺度として次式により表されている。¹⁸⁾

$$C_H' = 22414 \left(\frac{V_g - V_l}{V_g} \right) \frac{1}{V_{CO_2}} \quad (3-7)$$

ここで V_g , V_l は任意の温度でのガラス状態、及び仮想的液体状態の比容積、 V_{CO_2} は CO_2 の液体状態でのモル体積($55 \text{ cm}^3/\text{mol}$)¹⁹⁾である。(3-7)式を膨張係数 $\alpha \equiv (\partial V / \partial T)_p / V$ で表現すると

$$C_H' = 22414 (\alpha_l - \alpha_g) (T_g - T) / V_{CO_2} \quad (3-8)$$

となり、 C_H' が T_g の関数となることを示している。この式の妥当性は戸井らにより多くのガラス状高分子膜の C_H' について整理されている。²⁰⁾ Fig. 3-7に(3-8)式に基づき($T_g - 25^\circ\text{C}$)の関数としてTable 3-1に示した相溶、相分離状態での C_H' を示した。これらの C_H' の間には良い直線関係が見られ、 $T_g = 25^\circ\text{C}$ において $C_H' = 0$ となった。このことは(3-7), (3-8)式の有効性を示すと共に、相分離により生じたガラス相の状態は、ガラス状態にある相溶ブレンドの場合と同等に評価できることを示唆している。

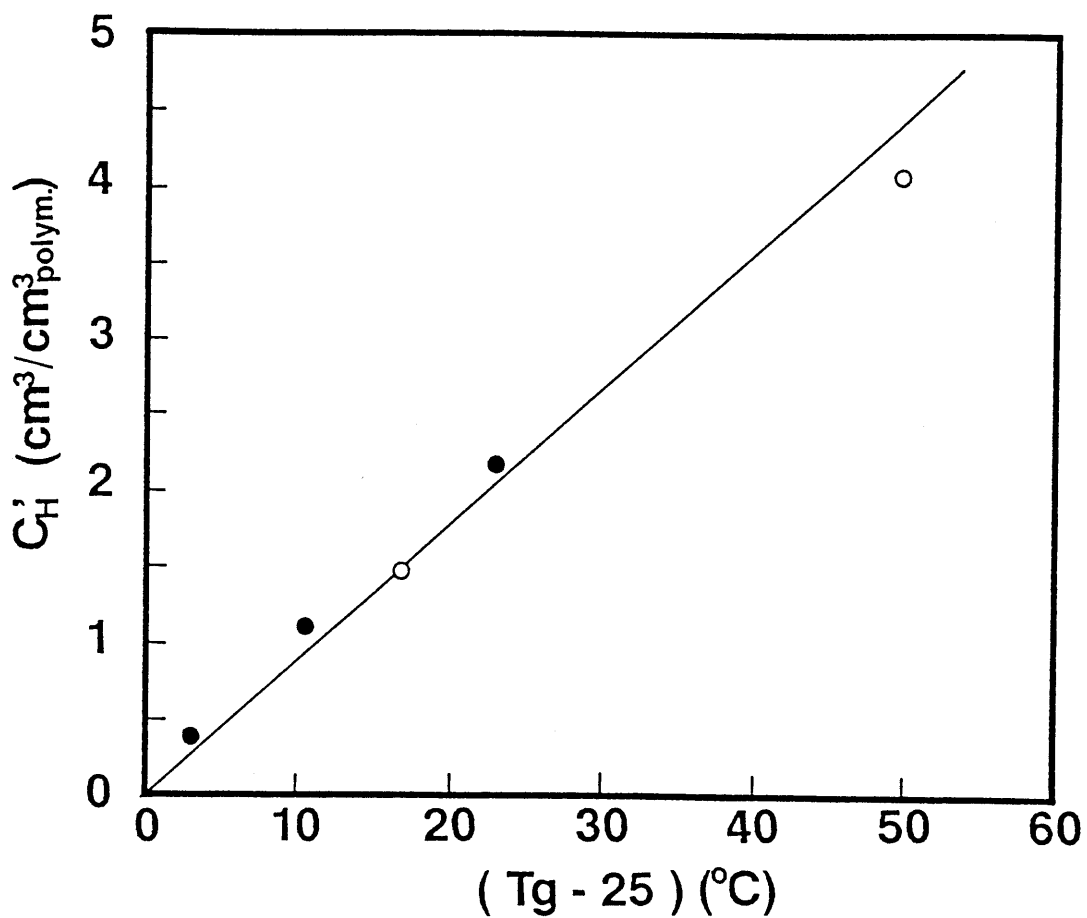


Figure 3-7 Langmuir sorption capacity term (C_H') for CO_2 in single-phase and phase-separated PS/PVME glassy blend films with various compositions at 25°C as a function of $(T_g - 25^\circ\text{C})$; ○ : single-phase and ● : phase-separated.

3-4 結言

この章では化学的組成により制御された膜構造と気体輸送特性に関する研究の一貫として、ガラス状高分子膜であるPSと液体状高分子であるPVMEとのブレンドに伴う膜構造変化が気体収着特性に与える寄与をブレンド組成、及び相溶状態の観点より検討した。25℃において相溶状態にあるPS/PVMEブレンド膜は組成により液体状態、あるいはガラス状態に変化し、気体収着特性は液体状態においてはHenry則に基づく収着挙動を、ガラス状態においては二元収着モデルに基づく収着挙動をそれぞれ呈した。それぞれの収着等温曲線より得られたHenry則定数で $[k_D]$ はPVME組成が増すに伴い増加し、 k_D の混合則により相溶性を評価した結果、 χ の値は負となりPS/PVMEブレンド系が相溶性であることを裏付けた。一方、相分離状態にあるPS/PVMEブレンド膜はDSC測定より得られた2つのTgより、ある組成からなる液体状態とガラス状態の2相より形成されることが明らかにされた。相分離状態にあるPS/PVMEブレンド膜の収着挙動はガラス相の寄与により二元収着モデルに基づく収着挙動を呈し、収着等温曲線より得られた k_D の値は加成性より得られる値と相溶状態での値の中間に位置し、相分離によりもたらされた2相は純粋なPSとPVMEからなるのではなく、ある組成を持つ2相からなることが再度確認された。相溶状態にあるガラス状PS/PVMEブレンド膜と相分離状態にあるPS/PVMEブレンド膜のガラス相のLangmuirサイトの飽和定数 $[C_H']$ は共にTgの関数として表し得た。

以上のようにPS/PVMEブレンド膜の収着特性はブレンド組成と相溶・相分離状態がもたらす膜構造の変化により説明されることが明らかになった。従って、2種の高分子がセグメントオーダでの相互作用により混合する場合、両高分子の特性を生かしつつ形成された新たな膜構造により、気体輸送特性を制御できることが明らかになり、ポリマーブレンドは気体透過膜設計の有効な手段の一つであることが示唆された。

REFERENCES

1. D. R. Paul and S. Newman eds. "Polymer Blends 1 & 2", Academic Press, New York (1978).
2. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw eds. "Polymer-Polymer Miscibility, Academic Press, New York (1979).
3. D. R. Paul and J. W. Barlow, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., C(18), 109 (1980).
4. 高分子学会編 『ポリマーアロイ -基礎と応用-』 東京化学同人 (1981).
5. 秋山 三郎, 井上 隆, 西 敏夫, 『ポリマーブレンド』 シーエムシー (1981).
6. P. Masi, D. R. Paul, and J. W. Barlow, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 20, 15 (1982).
7. G. Morel and D. R. Paul, J. Membrane Sci., 10, 273 (1982).
8. M. Kawakami, H. Iwanaga, Y. Hara, M. Iwamoto, and S. Kawaga, J. Appl. Polym. Sci., 27, 2387 (1982).
11. J. A. Barrie and Munday, J. Membrane Sci., 13, 175 (1983).
12. J. S. Chiou, J. W. Barlow, and D. R. Paul, J. Appl. Polym. Sci., 30, 1173 (1985).
13. J. S. Chiou and D. R. Paul, J. Appl. Polym. Sci., 32, 4793 (1986).
14. J. S. Chiou and D. R. Paul, J. Appl. Polym. Sci., 33, 2935 (1987).
15. J. S. Chiou and D. R. Paul, J. Appl. Polym. Sci., 34, 1503 (1987).

16. M. Kato, Y. Tsujita, T. Kinoshita, and A. Takizawa, in preparation.
17. T. Nishi, T. T. Wang, and T. K. Kwei, *Macromolecules*, 8, 227 (1975).
18. W. J. Koros and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 16, 1947 (1978).
19. J. M. Prausnitz and F. H. Shair, *A. I. Ch. E. Journal*, 7, 682 (1961).
20. K. Toi, G. Morel, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 2997 (1982).

第4章 ポリアミック酸の気体輸送特性へのイミド化率の影響

4-1 緒言

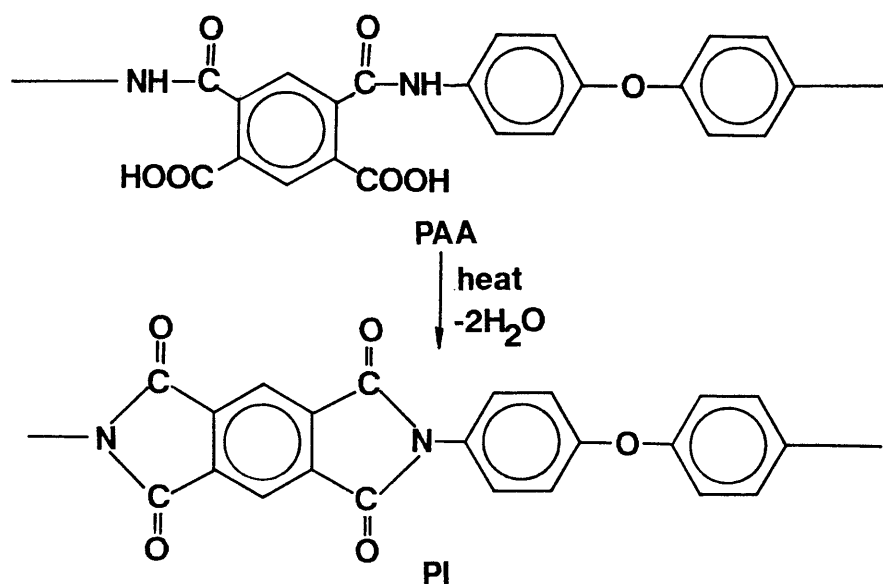
ガラス状高分子膜の気体輸送特性は平衡状態にある液体状高分子膜とは異なり、ガラス化の際にセグメント運動が凍結されることにより形成されるミクロボイドの存在、即ちガラス状高分子膜の非平衡状態に大きく依存する。第3章で述べたようにガラス状高分子膜の非平衡性の尺度となる C_H' はガラス転移温度 $[T_g]$ とガラス状態と液体状態の膨張係数の差 $[(\alpha_l - \alpha_g)]$ の関数として(3-8)式のように定義されている。¹⁾ これら2つの因子の変化が与えるガラス状高分子膜の非平衡性の違いは、気体輸送特性に種々の影響を与えるものと考えられる。ガラス状高分子膜の非平衡状態をこれら2つの因子により捕らえ、ガラス状高分子膜の非平衡性と気体輸送特性との関連を明らかにすることは、良好な気体透過性を有するガラス状高分子膜を分子設計する上で、更には二元収着、部分不動化モデルを確立する上で重要となるであろう。このような観点よりガラス状高分子膜の気体輸送特性を検討するためには、高分子膜のガラス状態を広範囲に渡り変化させ研究する必要がある。そこで注目されるのが高い T_g を有するポリイミド[PI]の前駆体であるポリアミック酸[PAA]である。PAAはイミド化反応の進行に伴う一次構造の変化に起因し、ガラス状高分子の非平衡性を支配する因子である T_g を広範囲にわたり変えることが可能である。又、イミド化を十分に行ったPIは耐熱性高分子膜であり機械的強度も優れていることより気体分離膜として注目を集め、種々の研究がなされており、^{2) - 10)} 種々のイミド化率を有するPAA膜に関しても気体分離膜としての有効性が期待される。

本章においては、イミド化反応により主鎖の一次構造を化学的に制御されたPAA膜の気体輸送特性を通して、 T_g 、及び $(\alpha_l - \alpha_g)$ の変化に基づく非平衡性の違いが気体輸送特性に与える効果について詳細に検討する。

4-2 実験方法

4-2-1 試料調製

PAA膜 [$T_g=155^{\circ}\text{C}$] は日産化学工業(株)より提供されたものを用いた。このPAA膜は下記のように加熱に伴う脱水によりイミド化し、その一次構造を変化させることが知られている。²⁾



試料膜はイミド化反応前に残存溶媒(N-メチルピロリドン)を除去するために数週間、室温にて真空乾燥された。イミド化反応はPAA膜を真空下($<10^{-3}\text{mmHg}$)に置き、PAA膜のsub- T_g である 150°C で種々の時間(50, 100, 200, 400時間)処理することで行われた。それぞれの時間処理されたPAA膜は速やかに液体窒素により急冷し、イミド化反応を停止させた。又、イミド化率100%の試料としてのPI膜は鐘淵化学工業(株)より提供されたものを用いた。

4-2-2 測定方法

DSC測定

DSC測定は2-2-2節に示した方法に従い、4-2-1節で述べた種々のイミド化率を有するPAAをDSCパンに詰め、25℃から450℃までの温度域で昇温速度 $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で行った。そして、得られたDSCの結果よりガラス状態と液体状態の比熱容量 $[C_{p,g}$ と $C_{p,l}]$ を次の手順で求めた。i) 試料を入れていないDSCパンのみの測定よりDSC曲線のベースラインデータを求める。ii) 基準物質であるサファイアの測定よりリファレンスデータを求める。これらの測定に際し用いたDSCパン、及び測定条件は総て統一された。ii)と各試料のDSC測定結果をi)のベースラインデータにより補正した後、各試料の熱容量をii)において得られているサファイアの既知の熱容量の値をリファレンスデータとし各温度において算出した。これらの計算はSSC-560DSシステムプログラム(セイコー電子工業社製)を用い行われた。

収着測定

収着測定装置、及び測定方法は2-2-2節に従った。

透過測定

透過測定装置、及び測定方法は2-2-2節に従った。

4-3 結果と考察

4-3-1 種々のイミド化率を有するPAA膜のキャラクタリゼーション

PAA膜のイミド化率は前述の様にPAA膜のsub-Tgである150℃で反応時間を変えることで制御された。得られたPAA膜のイミド化率はIRスペクトルの吸光度の比より定量化された。Fig. 4-1に150℃で200時間イミド化反応を行ったPAA膜を例に取り、そのIRスペクトルを未反応のPAA膜とPI膜(イミド化率100%のPAA膜)の各ス

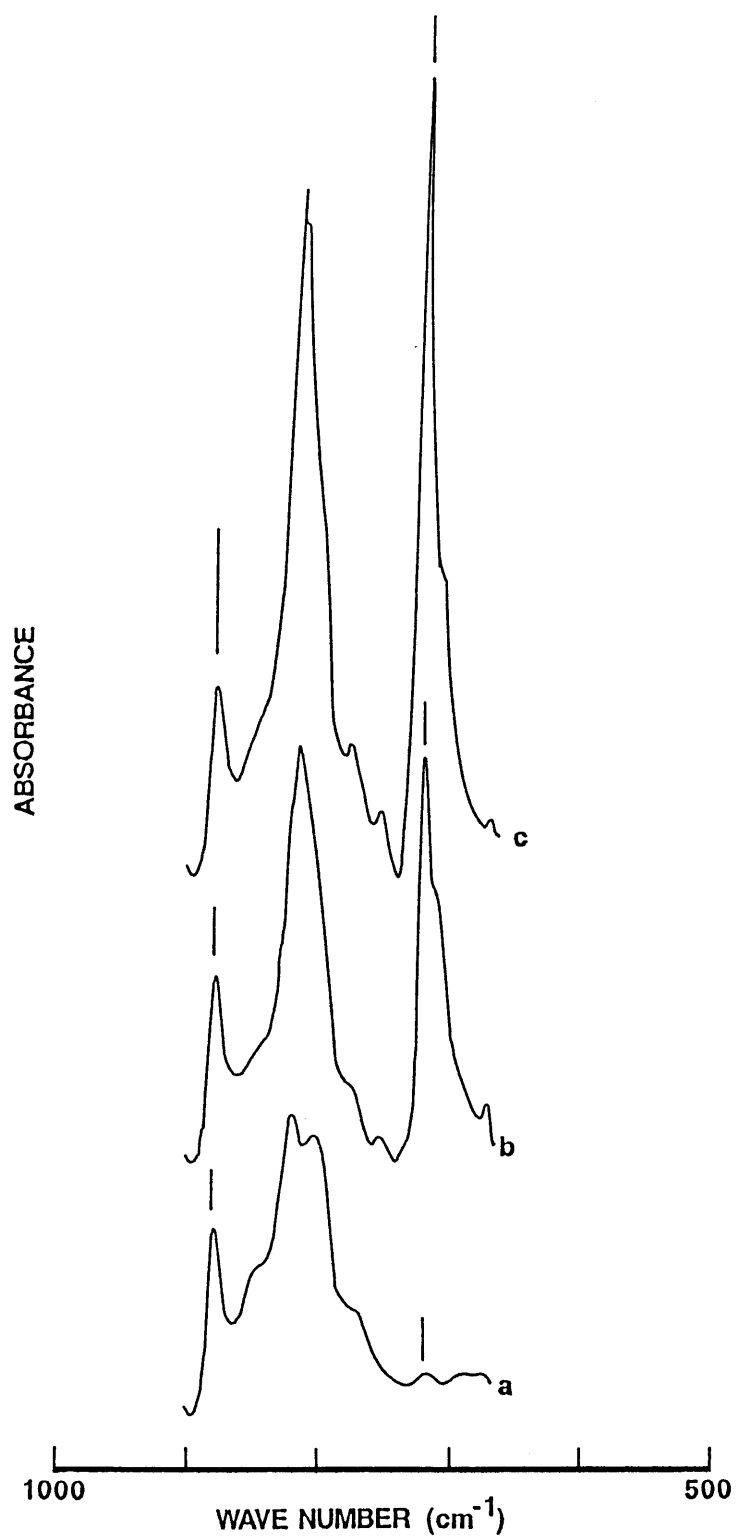


Figure 4-1 Infrared absorption spectra of unimidized PAA film (a), PAA film imidized for 200h at 150°C (b), and PI film (c).

ペクトルと比較して示した。図中の 880cm^{-1} のピークはフェニル環に、 725cm^{-1} のピークはイミド環に各々帰属される。図から明らかなように、200時間反応により 725cm^{-1} のピークが増加し、イミド化の進行を示している。イミド化により変化しない 880cm^{-1} のピークを内部基準として、イミド環の形成を意味する 725cm^{-1} のピーク強度をPI膜のピーク強度に対し求め、各膜のイミド化率を決定した。Fig. 4-2に 150°C における反応時間に対しイミド化率の変化を密度変化と合わせて示した。反応時間と共にイミド化率、及び密度は増加する。以後、得られた各PAA膜のイミド化率(%)をPAA- の後に記述し表す。

続いてPAA膜のTgと液体状態とガラス状態の熱容量の差($\Delta C_p = C_{p,l} - C_{p,g}$)をDSC測定より求めイミド化に伴う変化を検討する。Fig. 4-3に種々のイミド化率を有するPAA膜の C_p の温度依存性を、そして、Table 4-1にはFig. 4-3の結果を用いて決定されたTgと ΔC_p をそれぞれ示した。

Table4-1 Tg, C_H' , ΔC_p of various imidized PAA films.

sample	imide content (%)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	C_H' (cm^3/cm^3)	ΔC_p (J/g deg)	ΔC_p (Tg-25) (J/g)
PAA	42	227.1	26.9	0.463	93.6
	52	234.1	24.5	0.408	85.3
	58	244.6	23.5	0.365	80.1

イミド化に伴いTgは順次増加している。一方、PAA-4とPAA-35の ΔC_p は、Tgにおいて更なるイミド化反応に起因すると考えられる吸熱ピークのために明らかにされなかったが、他のPAA膜の ΔC_p についてはイミド化の進行に伴い減少する傾向にあった。この ΔC_p の減少はFig. 4-3に示されたようにガラス状態での C_p に違いがないことより液体状態での C_p がイミド化に伴い減少したことに基づくと思われる。

これらのイミド化率に由来するTg、及び ΔC_p の変化により制御されたPAA膜の非平衡性の違いが気体輸送特性に及ぼす効果について検討する。

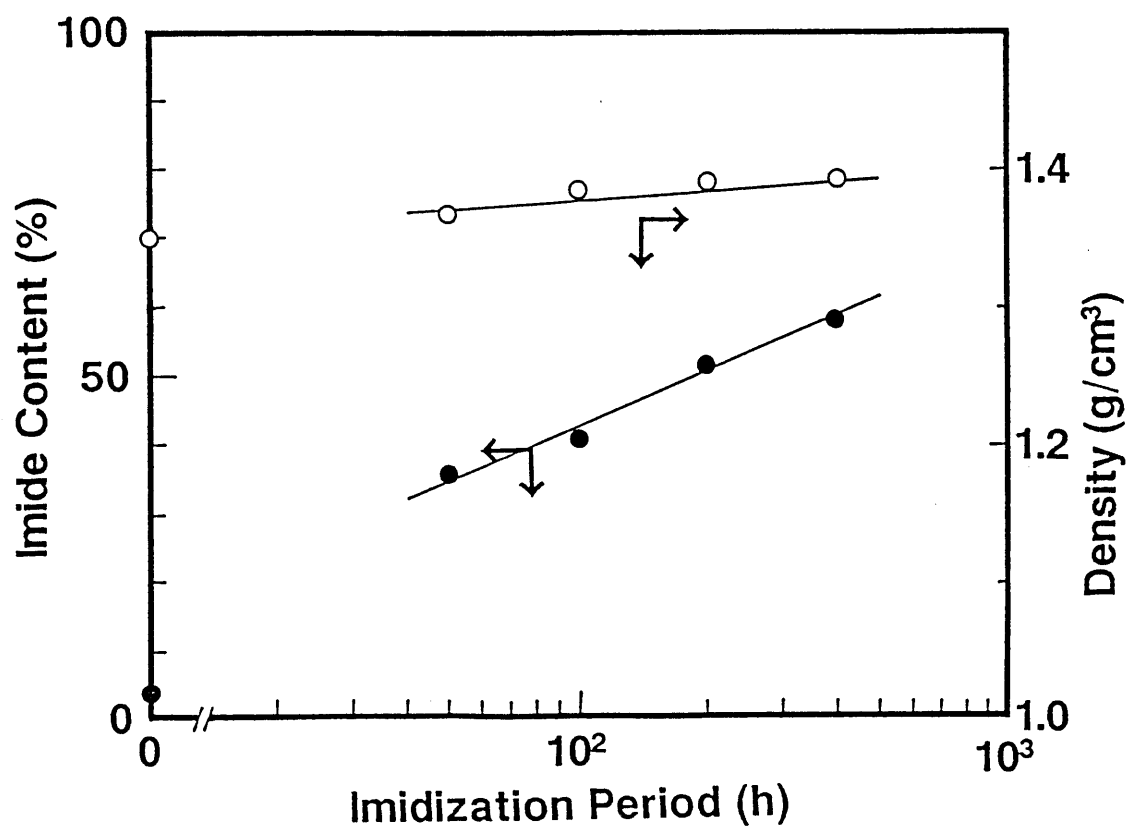


Figure 4-2 Imide content (●) and density (○) of various imidized PAA films against imidization period at 150°C .

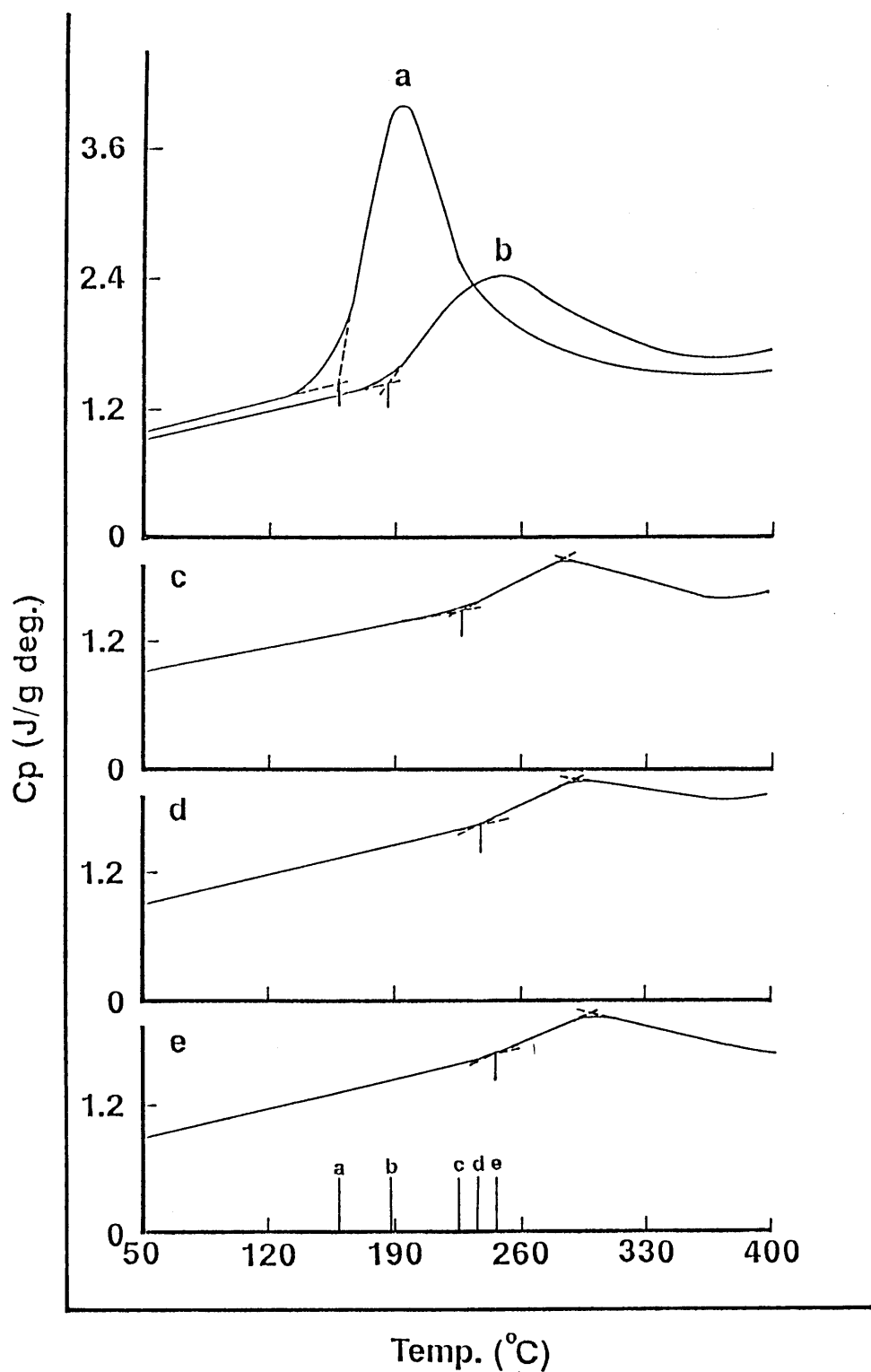


Figure 4-3 Heat capacity (C_p) of various imidized PAA films ; a : PAA-0, b : PAA-35, c : PAA-42, d : PAA-52, and e : PAA-58 at 150°C .

4-3-2 種々のイミド化率を有するPAA膜の気体収着特性

イミド化率を化学的に変化させたPAA膜の非平衡性とCO₂収着特性との関連について述べる。

Fig. 4-4に種々のイミド化率を有するPAA膜の25℃におけるCO₂収着等温曲線を示した。図から明らかなように、各PAA膜がガラス状態にあることを反映し収着曲線は二元収着モデル[(1-6)式]に基づく曲線を呈している。全圧力範囲においてCO₂の収着量はイミド化に伴いPAA-42までは増加するが、その後イミド化率の増加と共に減少した。このイミド化の違いに起因する収着挙動の変化の要因を明らかにするためにFig. 4-4の結果に二元収着モデルを適用し解析した。得られた二元収着パラメータ(k_D , b , C_H')をイミド化率に対しFig. 4-5に示した。 k_D , b の2つのパラメータがイミド化に伴い若干の増加傾向を示したのに対し、 C_H' は約40%のイミド化率において最大となり、その後イミド化の進行と共に減少した。従って、Fig. 4-4に見られる収着量がイミド化に伴い系統的に増加せずイミド化率約40%を境として減少するという挙動は C_H' の変化に由来していると考えられる。 C_H' はPaulらが報告しているようにT_gの関数として表されており、T_gの上昇と共に増加すると考えられている。^{1)・8)・16)} 第3章において示したように、ブレンドに伴うT_gの変化と C_H' の関係も同様に説明された。しかしながら、前節で述べたようにPAA膜のT_gはイミド化と共に上昇するにもかかわらず、 C_H' はイミド化率が約40%を境として減少するという特異的挙動を呈した。この特異的な C_H' の変化は次のように解釈される。第3章で示したように、 C_H' は非平衡性の尺度として次式で表されている。

$$C_H' = 22414 [(V_g - V_i) / V_g] / V_{CO_2} \quad (3-7)$$

$$= 22414 (\alpha_i - \alpha_g) (T_g - T) / V_{CO_2} \quad (3-8)$$

(3-8)式は $(\alpha_i - \alpha_g)$ を一定とした場合、 C_H' がT_gの関数として直線的に増加することを意味しているが、T_gの変化に関連し $(\alpha_i - \alpha_g)$ が変わるような場合においてはその直線性からずれる可能性が示唆される。Fig. 4-5に見られる C_H' の特異的变化はイミド化に伴う $(\alpha_i - \alpha_g)$ の変化によって説明が可能である。種々のイミ

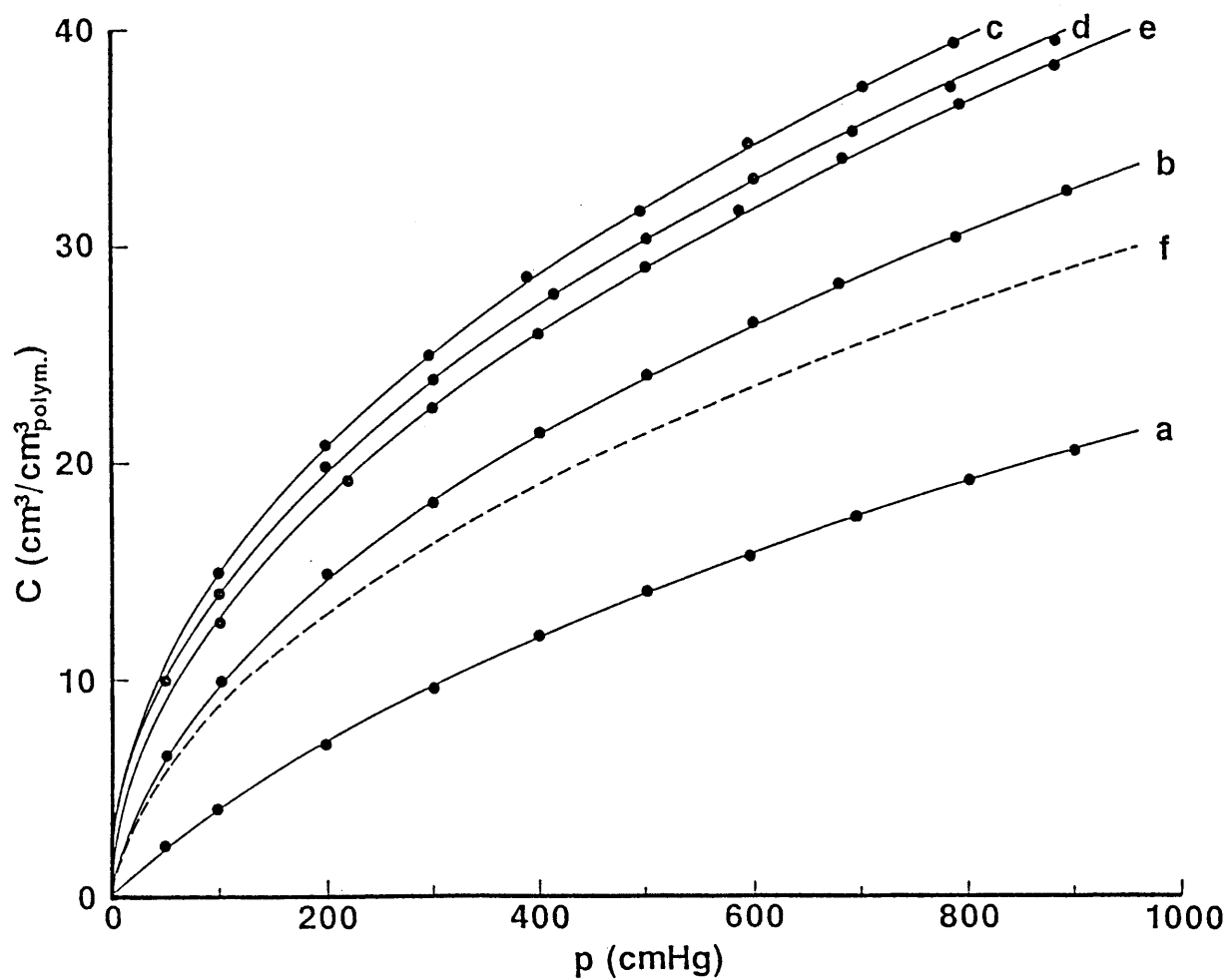


Figure 4-4 CO_2 sorption isotherms at 25°C of various imidized PAA films; a : PAA-0, b : PAA-35, c : PAA-42, d : PAA-52, and e : PAA-58 and f: PI. The closed circles are experimental data and solid line corresponds to calculated curve based on eq. (1-6).

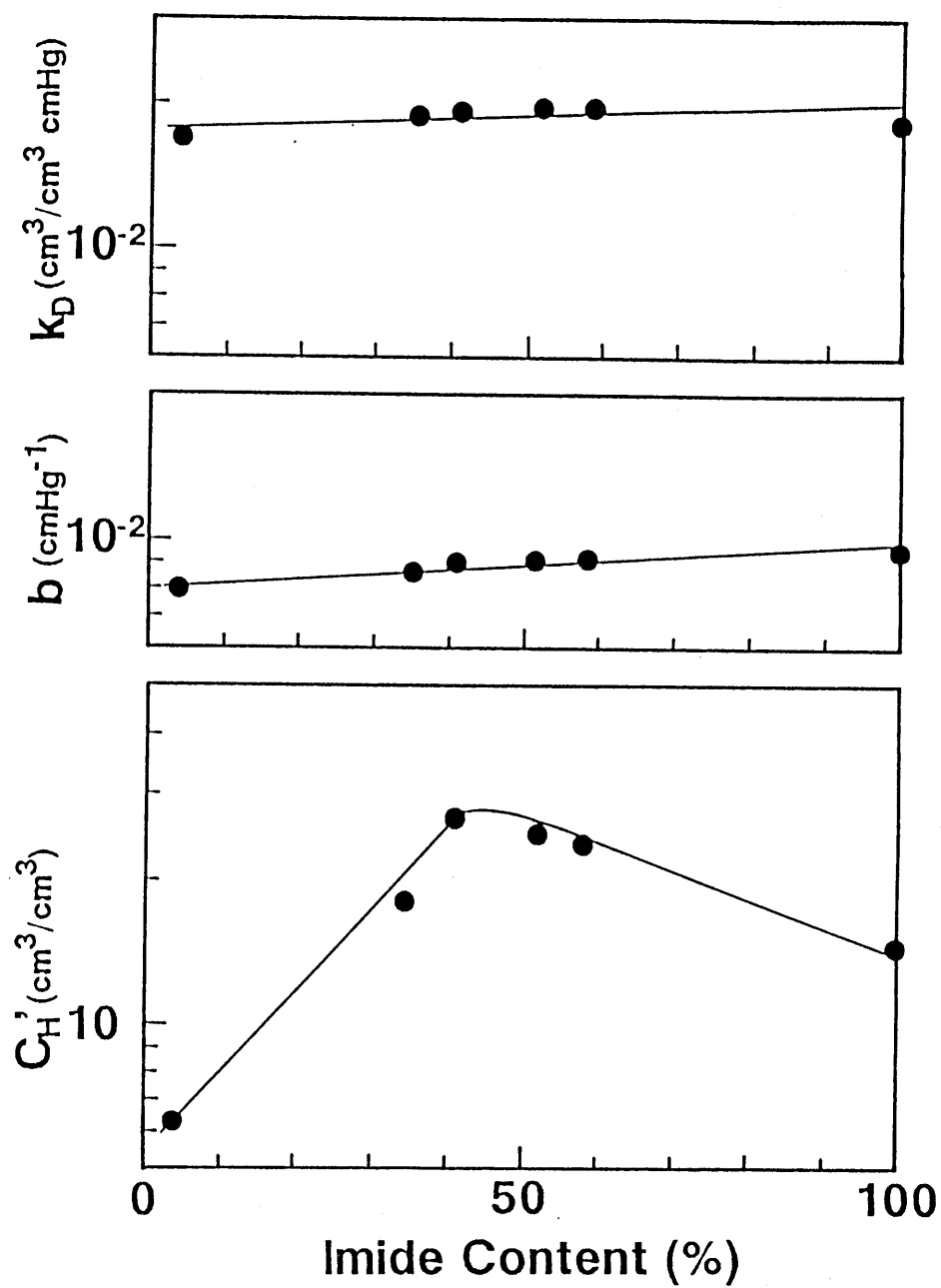


Figure 4-5 Imide content dependence of dual-mode sorption parameters (k_D , b , and C_H') for CO_2 of various imidized PAA and PI films.

ド化率を有するPAA膜の $(\alpha_i - \alpha_g)$ を直接得ることは困難であるので、ここでは体積とエンタルピー $[H]$ とは同等に取り扱えると仮定し、次式に従い $(\alpha_i - \alpha_g)$ の代わりに $\Delta C_p (=C_{p,i} - C_{p,g})$ を用いて検討する。

$$H_g - H_i = \Delta C_p (T_g - T) \quad (4-1)$$

Table 4-1に示したようにイミド化の進行に伴い T_g が上昇するのに対し、 ΔC_p は減少傾向にある。PAA-42, PAA-52, PAA-58の3種の膜の C_H' をFig. 4-6(a)には $(T_g - 25^\circ\text{C})$ の関数として、Fig. 4-6(b)には(4-1)式に基づき $\Delta C_p (T_g - 25^\circ\text{C})$ の関数として各々示した。 $(T_g - 25^\circ\text{C})$ のみの関数としては(3-8)式を満足せず、 C_H' は T_g の上昇に伴い減少するのに対し、 $\Delta C_p (T_g - 25^\circ\text{C})$ の関数としては C_H' は直線的に増加した。イミド化の進行に伴い α_i の減少が示唆されポリイミドの液体状態が通常の高分子液体とは異なり、かなり緻密な凝集状態を示唆している。この結果は C_H' 、即ちガラス状高分子膜の非平衡性を正確に議論する場合、 T_g のみでなく T_g と ΔC_p 、もしくは $(\alpha_i - \alpha_g)$ の2つの因子を考慮しなければならないことを意味している。

4-3-3 種々のイミド化率を有するPAA膜の気体透過特性

PAA膜のイミド化により化学的に変化させた非平衡性が CO_2 の拡散・透過性に与える効果について検討する。Fig. 4-7(A)に 25°C におけるPAA膜の透過係数の圧力依存性のイミド化に伴う変化を、そしてFig. 4-7(B)には(A)に示した透過係数を部分不動態モデル[(1-7)式]に基づき $(1+bp)^{-1}$ の関数として示した。透過係数はイミド化に伴い約40%までは向上したがその後減少した。この透過性をイミド化に伴う拡散性の変化より検討する。部分不動態モデルに基づき、HenryモードとLangmuirモードのそれぞれの拡散係数 $[D_0$ と $D_H]$ をFig. 4-7(B)の切片($p=0$)及び直線の傾きより算出し、イミド化率に対しFig. 4-8に2つの拡散係数の比 $F(=D_H/D_0)$ と共に示した。図から明らかなように、イミド化率が約40%で D_0 , D_H の値は最も大きくなっている。Fig. 4-8に示した D_H のイミド化率依存性は C_H' の変化と対応して考えることができる。即ち、 C_H' の変化に基づく非平衡性の増減がもたらす膜構造変化はLangmuir収着している分子の拡散のし易さに対応し、 C_H' が増加する

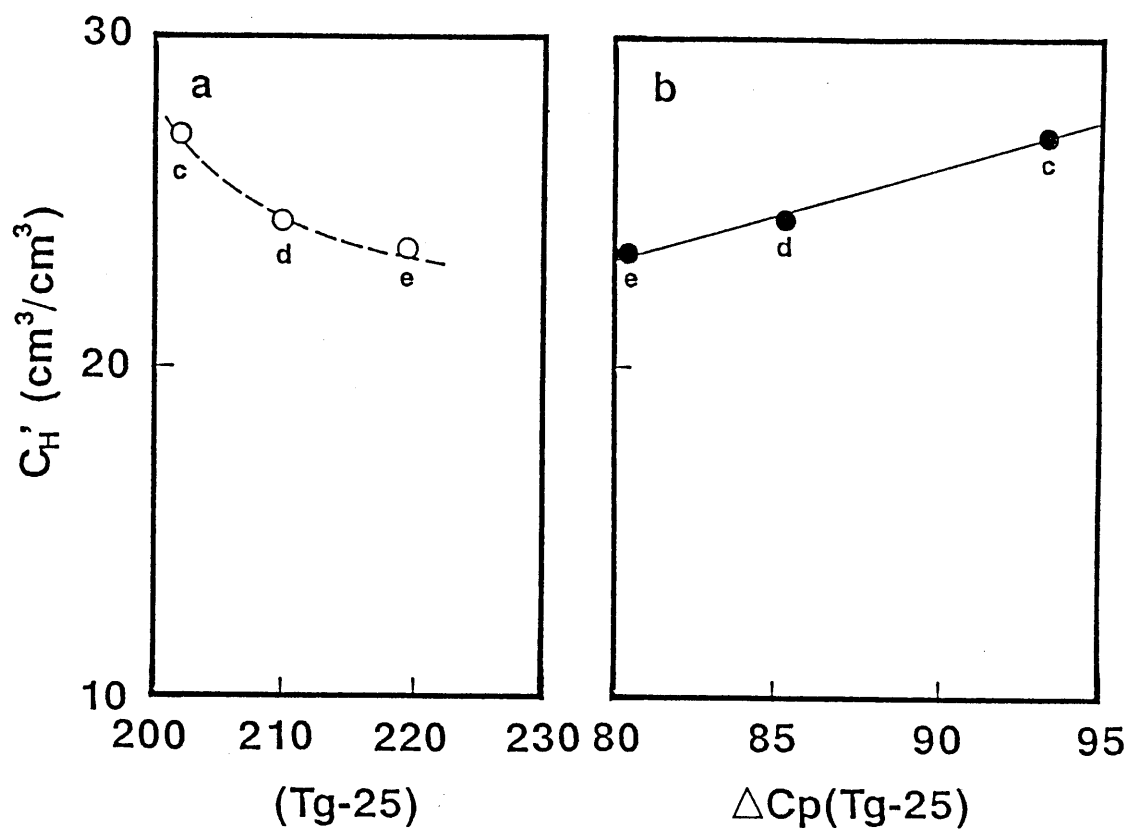


Figure 4-6 Relationship between C_H' and $(T_g - 25)$ (a) or $\Delta C_p(T_g - 25)$ (b) of various imidized PAA films; c: PAA-42, d: PAA-52, and e: PAA-58.

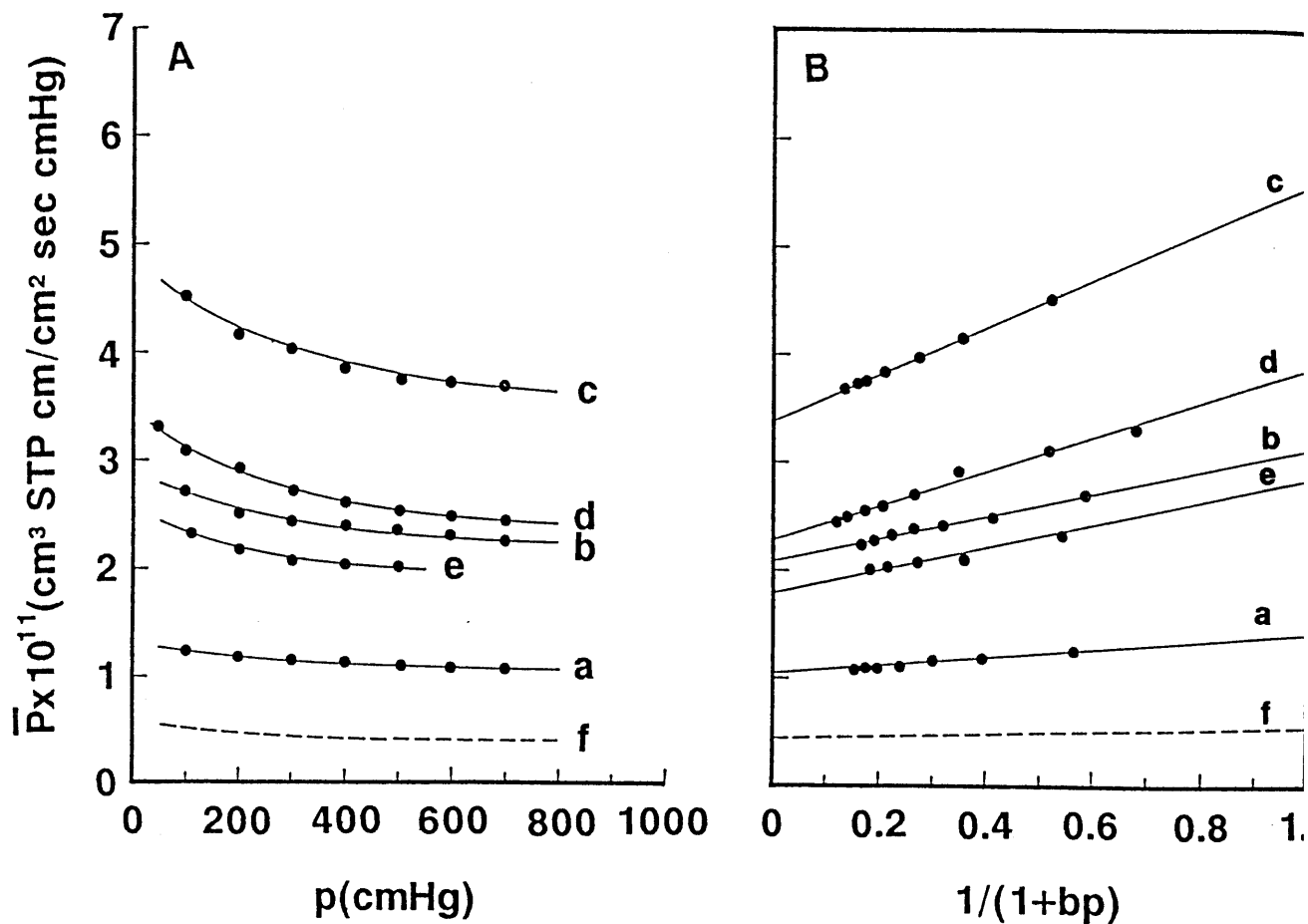


Figure 4-7 (A) Pressure dependence of CO₂ permeability coefficient at 25°C, and (B) CO₂ permeability coefficient plotted in accordance with the partial immobilization model [eq.(1-7)] for various imidized PAA films; a : PAA-0, b : PAA-35, c : PAA-42, d : PAA-52, and e : PAA-58 and f: PI.

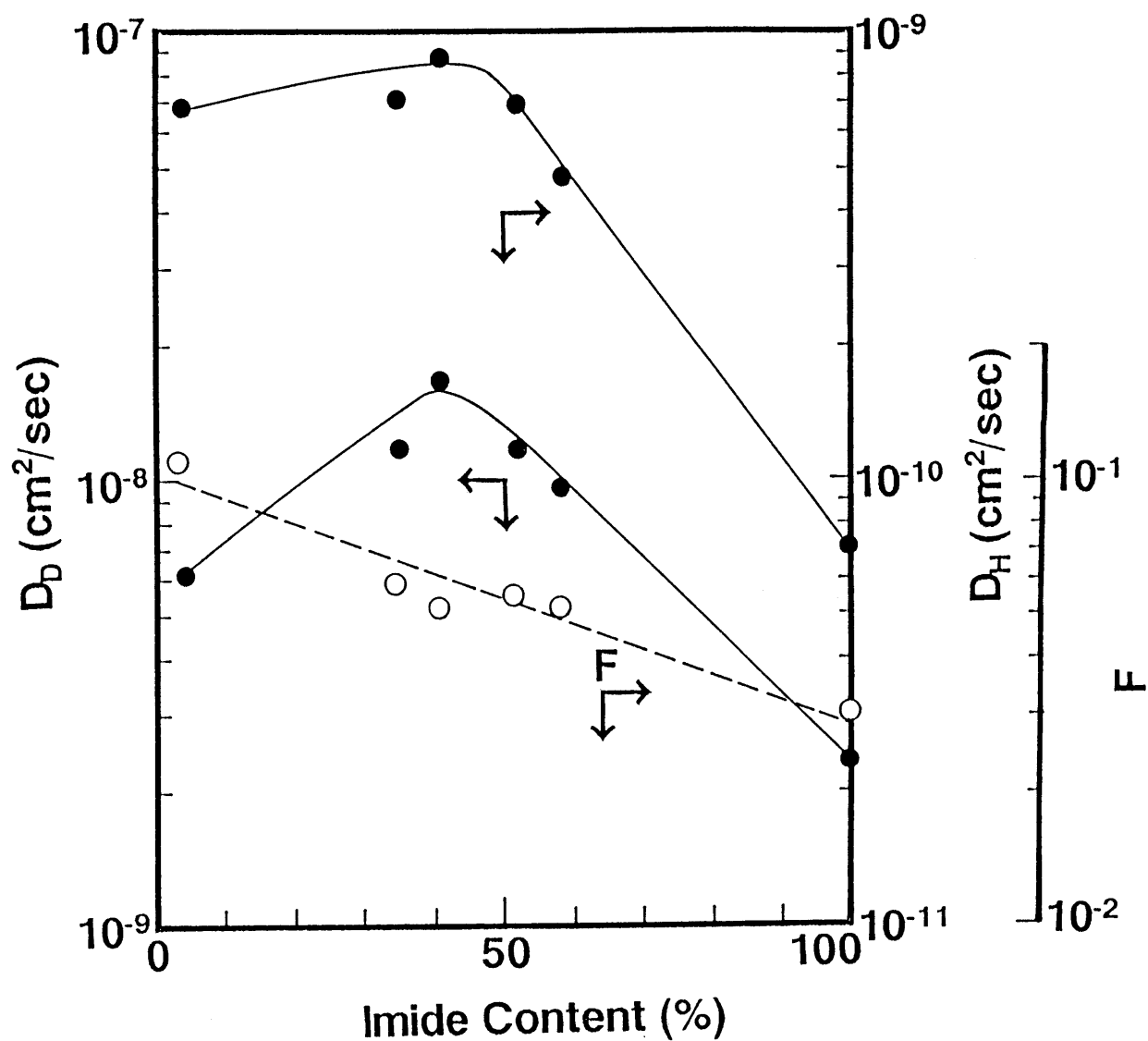


Figure 4-8 Imide content dependence of diffusion coefficients of Henry- and Langmuir-modes and its ratio $F(=D_H/D_D)$ (○) for CO_2 of various imidized PAA and PI films.

約40%のイミド化率までは D_H は増加するが、その後 C_H' の減少に伴い D_H は減少すると考えられる。一方、 D_D の変化に関しては2つの要因が考えられる。1つはHenry収着している分子の拡散の阻害因子として考えられるカルボキシル基のイミド化に伴う減少であり¹⁷⁾、もう1つは、PAA膜のイミド化に伴う剛直化である。イミド化に伴うカルボキシル基の減少はHenry収着している分子の拡散を促進させ、逆にイミド化がもたらすPAA膜の剛直化はそれらの拡散を困難にすると推測される。従って、約40%のイミド化率まではPAA膜の剛直化がもたらす拡散性の低下よりも、カルボキシル基の減少に伴う拡散性の向上の方が優勢であるために D_D は増加し、その後、この相関が逆転するため D_D は減少すると考えられる。

4-4 結言

この章では化学的にガラス状高分子膜の非平衡状態を変える一つ的手段としてイミド化に伴うPAA膜の主鎖一次構造の変化が気体輸送特性に与える影響について検討した。PAA膜への CO_2 の溶解性はイミド化に伴い変化し、約40%のイミド化率で最も大きくなった。イミド化率の違いがもたらす溶解性の変化を二元収着モデルを適応し解析した結果、 k_D 、 b の2つの収着パラメータの若干の増加と C_H' がイミド化率40%で最大値を取る変化により律せられた。そして、イミド化に伴い T_g が増加するにもかかわらず C_H' がイミド化率約40%で最大値を取ることは $\Delta C_P(T_g - T)$ 、もしくは $(\alpha_c - \alpha_g)(T_g - T)$ の関数として解釈され、 ΔC_P 、又は $(\alpha_c - \alpha_g)$ の変化がPAA膜の気体収着特性を説明する上で重要な因子となった。一方、拡散性に関してもイミド化の違いを大きく反映した。 D_H は C_H' の変化と対応し変化することが、そして D_D はイミド化に伴うカルボキシル基の減少がもたらす拡散性の向上と、イミド化に伴う剛直性の増加がもたらす拡散性の減少との相関により変化することが示唆された。

以上のように、PAA膜のイミド化に伴う非平衡性の変化と気体輸送特性との関連が二元収着、部分不動化モデルにより説明され、これらのモデルの有効性を支

持すると共に、イミド化に伴う T_g と $(\alpha_s - \alpha_g)$ の変化がもたらすガラス状高分子膜の非平衡性の違いは気体輸送特性を大きく変え得ることが明らかになった。

REFERENCES

1. W. J. Koros and D. R. Paul, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 16, 1947 (1978).
2. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev, and L. A. Laius, "Polyimides", Plenum Press N. Y., (1987).
3. W. J. Koros, C. J. Patton, R. M. Felder, and S. J. Fincher, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 18, 1485 (1980).
4. R. M. Felder, C. J. Patton, and W. J. Koros, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 19, 1895 (1981).
5. R. T. Chern, W. J. Koros, B. Tui, H. B. Hopfenberg, and V. T. Stannett, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 22, 1061 (1984).
6. D. K. Yang, W. J. Koros, H. B. Hopfenberg, and V. T. Stannett, J. Appl. Polym. Sci., 30, 1035 (1985).
7. T. Uragami, H. B. Hopfenberg, W. J. Koros, D. K. Yang, V. S. Stannett, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 24, 779 (1986).
8. M. Moe, W. J. Koros, H. H. Hoehn, and G. R. Husk, J. Appl. Polym. Sci., 36, 1833 (1988).
9. K. Okamoto, K. Tanaka, H. Kita, A. Nakamura, and Y. Kusuki, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 27, 1221 (1989).
10. K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, A. Nakamura, Y. Kusuki, Polymer J., 21, 127 (1989).

11. K. Toi, G. Morel, and D. R. Paul, J. Appl. Polym. Sci., 27, 2997 (1982).
12. A. G. Wonders and D. R. Paul. J. Membrane Sci., 5, 63 (1979).
13. W. J. Koros and D. R. Paul, Polym. Eng. Sci., 20, 14 (1980).
14. A. H. Chan and D. R. Paul, Polym. Eng. Sci., 20, 87 (1980).
15. P. Masi, D. R. Paul, and J. W. Barlow, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 20, 15 (1982).
16. N. Muruganandam, W. J. Koros, and D. R. Paul, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 25, 1999 (1987).
17. T. Nakagawa, K. Takita, A. Miyasato, and K. Goto, Polym. Prepr. Jpn., 35, 1163 (1986).

物理的処理による膜構造の設計と

気体輸送特性

第5章 ガラス状高分子膜の緩和と気体輸送特性

5-1 緒言

序論で述べたように高分子のガラス転移に際しては熱力学的状態量、力学的、電気的諸物性の変化が見られ、熱力学的2次転移と類似の挙動を呈する。しかしながら、実際に観察されるガラス転移は熱力学的転移ではなく、昇温・冷却速度に依存したり転移点付近で体積やエンタルピーの緩和が観察されることより、ガラス転移は緩和現象に由来するものと考えられる。即ち、ガラス転移現象はガラス転移点より充分高い温度域で平衡状態となっている系がガラス転移点以下の温度への冷却により、観測時間内で周囲と平衡な状態を保つことができなくなったために生ずる現象であるとするのが妥当である。従って、状態量であるエンタルピー等はガラス転移点以下の温度で非平衡状態から平衡状態へと緩和する。^{1) - 8)}このような緩和現象がガラス状高分子の諸物性に影響を与えるのと同様に、気体輸送特性もその影響を受けることが示唆される。^{9) - 15)}第3章と第4章に示した化学的組成により制御されたガラス状高分子膜の構造と気体輸送特性との関連に加え、緩和現象を通して物理的に制御されたガラス状高分子膜の構造と気体輸送特性との相関を非平衡性の変化を通して明らかにすることは、ガラス状高分子膜の気体輸送機構を系統的に理解する上で重要となるであろう。

本章では、ガラス転移点以下の温度(sub-Tg)での熱処理により大きなエンタルピー緩和を生ずるとして知られている圧電性無定型高分子のビニリデンシアナイド-ビニルアセテート交互共重合体[$\text{copoly}(\text{VDCN-VAc})$]¹⁶⁾ (Tg = 176°C)を用い、sub-Tg(=160°C)での熱処理により生ずるエンタルピー緩和と気体収着特性との関連を理論的に取り扱う。更に、エンタルピー緩和に基づき物理的に制御された膜構造の変化が気体分離特性に与える効果についても検討する。

5-2 実験方法

5-2-1 試料調製

copoly(VDCN-VAc) ($T_g=176^{\circ}\text{C}$)は三菱油化(株)より提供された粉末状試料を用いた。試料は24時間真空乾燥した後、ジメチルホルムアミド[DMF]を溶媒として、その1%溶液から 60°C でキャストし膜調製された。得られた膜は残存溶媒の除去のために室温にて24時間乾燥され、その後メタノールとアセトンの1:1溶液で24時間洗浄し、再び室温にて48時間真空乾燥された。

得られた試料はsub- T_g である 160°C まで $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の昇温速度で上げられ、 160°C で種々の時間熱処理した後、 25°C まで徐冷された。

5-2-2 測定方法

ディラトメトリー

作製されたディラトメータは水銀溜め用のT字管、測定部分である毛細管(外径6mm, 内径0.6mm)、そして試料の封印用のガラス管より構成されている。作製されたディラトメータの系内はクロム酸混液を1日間満たした後、蒸留水で数回洗浄された。比容積の算出の際に必要な毛細管の断面積は、既知の体積の水銀を毛細管部分に入れ、数箇所では測られた水銀の長さより平均値として決定された。

25°C 、真空下で更に数週間乾燥したcopoly(VDCN-VAc)をディラトメトリー用の試料として用いた。乾燥後、copoly(VDCN-VAc)はディラトメータの試料部に入れられ、試料部を封印する際の高温による試料の熱分解を防ぐために、試料部分は液体窒素中に浸しつつ封印された。封印後、再び 25°C 、高真空下($<10^{-4}\text{mmHg}$)で数カ月間乾燥し、その後、適量の水銀を注入した。この間の試料の緩和は T_g が高いことを考慮してほとんど起こっていないとした。

測定はディラトメータをシリコンオイルバス中に浸し、次の手順で行った。copoly(VDCN-VAc)の 160°C での体積緩和挙動を観察するために、ディラトメータ

を入れたシリコンオイルバスを25℃から160℃へ昇温速度 $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で昇温し、30時間の間160℃で保持し、その後、25℃に徐冷し、再び $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の昇温速度で250℃まで昇温した。この間の毛細管中の水銀柱の高さの変化は、精度0.05mmのカセットメータで読み取られた。各温度における比容積はディラトメータ、及び水銀の膨張を考慮した上で、25℃においてn-ヘキサンと四塩化炭素による浮沈法を用いて得られた密度を用いて算出された。

DSC測定

DSC測定は2-2-2節に示した方法に従った。5-2-1節で述べたように160℃で種々の時間熱処理されたcopoly(VDCN-VAc)をDSCパンに詰め、測定温度域-80℃から310℃、昇温速度 $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で測定した。観察されるガラス転移温度[Tg]、及び見掛けのエンタルピー変化 $[\Delta H_a]$ の決定は、後に示すFig. 5-4中の模式図に従う。

ガラス状態と液体状態の比熱容量 $[C_{p,g}$ と $C_{p,l}]$ は4-2-2節と同様の手順で求められた。

収着測定

収着測定装置、及び測定方法は2-2-2節に従った。

透過測定

透過測定装置、及び測定方法は2-2-2節に従った。

5-3 結果と考察

5-3-1 sub-Tgでの熱処理に伴う体積・エンタルピー緩和

sub-Tg(=160℃)での熱処理がもたらすcopoly(VDCN-VAc)の体積緩和をディラトメトリーより観察した。Fig. 5-1にas cast状態と160℃で30時間熱処理した状態のcopoly(VDCN-VAc)の温度-比容積曲線を示した。as cast状態のcopoly(VDCN-

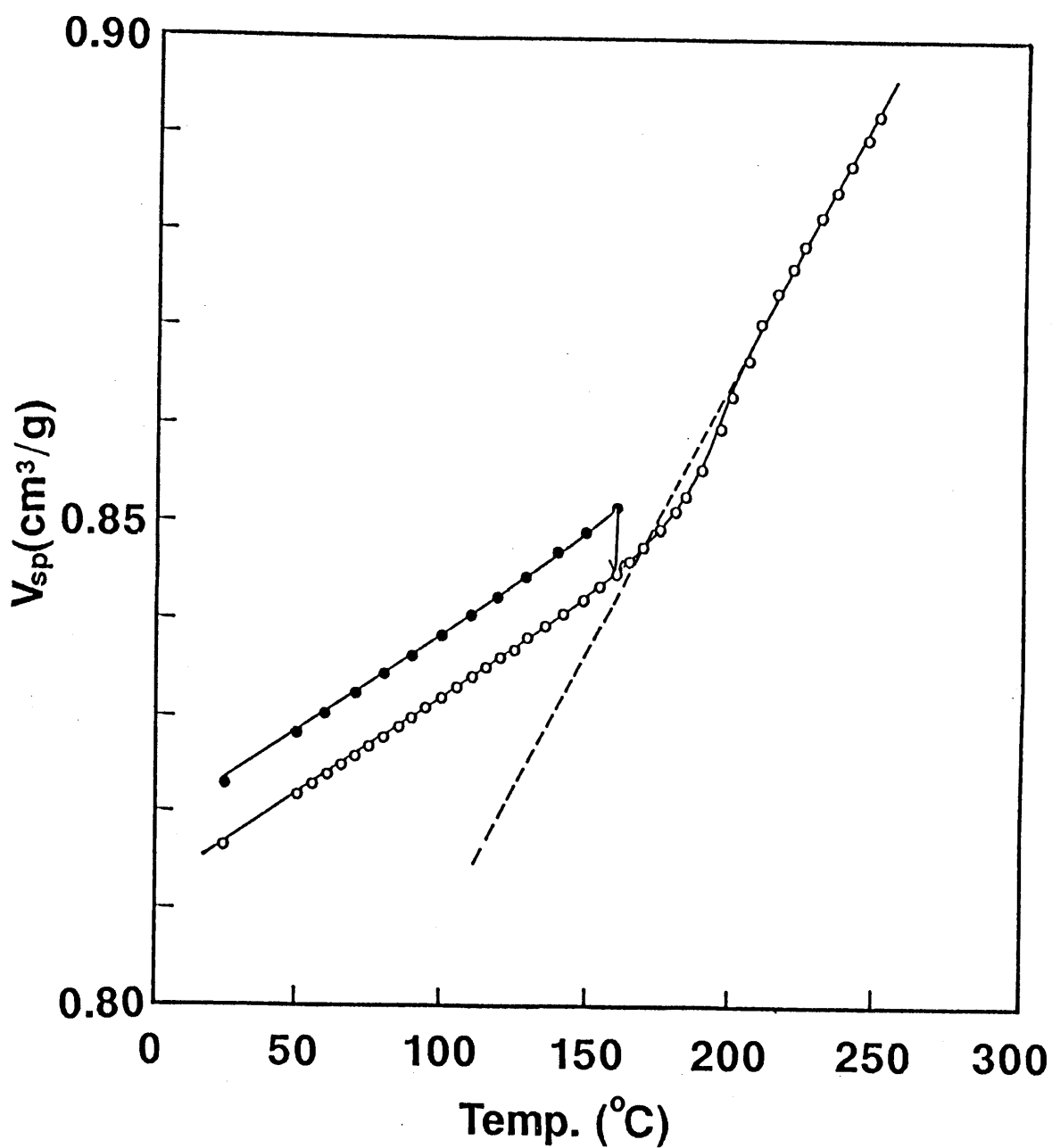


Figure 5-1 Specific volume - temperature curves for as cast (-●-) and 30 h annealed (-○-) copoly (VDCN-VAc)s.

VAc)を160℃で保持した時、体積緩和に基づく比容積の減少、即ち緻密化が観察される。この比容積の減少を160℃での熱処理時間に対しFig. 5-2に示した。比容積は熱処理時間の対数値に対し直線的に減少した。そして160℃で30時間熱処理した後のcopoly(VDCN-VAc)の比容積-温度曲線(Fig. 5-1)には、後に示すエンタルピー緩和に起因し、比容積がT_g領域で急激に立ち上がり液体状態に転移するという特異的挙動が観察された。

先に示したようにcopoly(VDCN-VAc)はsub-T_gでの熱処理により大きなエンタルピー緩和が生ずることが知られている。¹⁶⁾ このエンタルピー緩和をDSC測定より観察した。Fig. 5-3に160℃で種々の時間熱処理したcopoly(VDCN-VAc)のDSCサーモグラムを示した。as cast状態では観察されなかったT_g領域での吸熱ピークがsub-T_gである160℃で熱処理することにより現れ、熱処理時間と共に大きくなっている。DSCサーモグラムより得られる見掛のエンタルピー変化(ΔH_n)、及びT_gを熱処理時間に対しFig. 5-4に示した。(ΔH_n 、及びT_gの値はFig. 5-4中に示した模式図に従い決定した。) ΔH_n は熱処理時間と共に増加し、sub-T_gでの熱処理によるエンタルピー緩和を示している。又、エンタルピー緩和に伴いT_gの上昇も確認された。先に示した温度-比容積曲線に見られた特異的挙動はこのエンタルピー緩和に由来するものと考えられる。

このcopoly(VDCN-VAc)のエンタルピー緩和を理論的に取り扱う。Fig. 5-5にエンタルピーの温度依存性を模式図に示した。この模式図に基づきある処理温度[T_A]、処理時間[t]でのエンタルピー差[$\Delta H(T_A, t)$]は次式で表される。

$$\begin{aligned}\Delta H(T_A, t) &= H(T_A, t) - H(T_A, \infty) \\ &= \Delta C_p (T_{g,t} - T_A) - \Delta H_n(T_A, t) \quad (5-1)\end{aligned}$$

ここで、 ΔC_p はT_gにおける液体、及びガラス状態での熱容量の差($C_{p,l} - C_{p,g}$)、T_{g,t}は処理時間[t]でのT_gである。この $\Delta H(T_A, t)$ はFig. 5-5に示したようにガラス状高分子の非平衡性をエンタルピーにより表記したものである。エンタルピーと体積の同等性を考慮すると、エンタルピー緩和は体積緩和と同様に次式で表現できる。

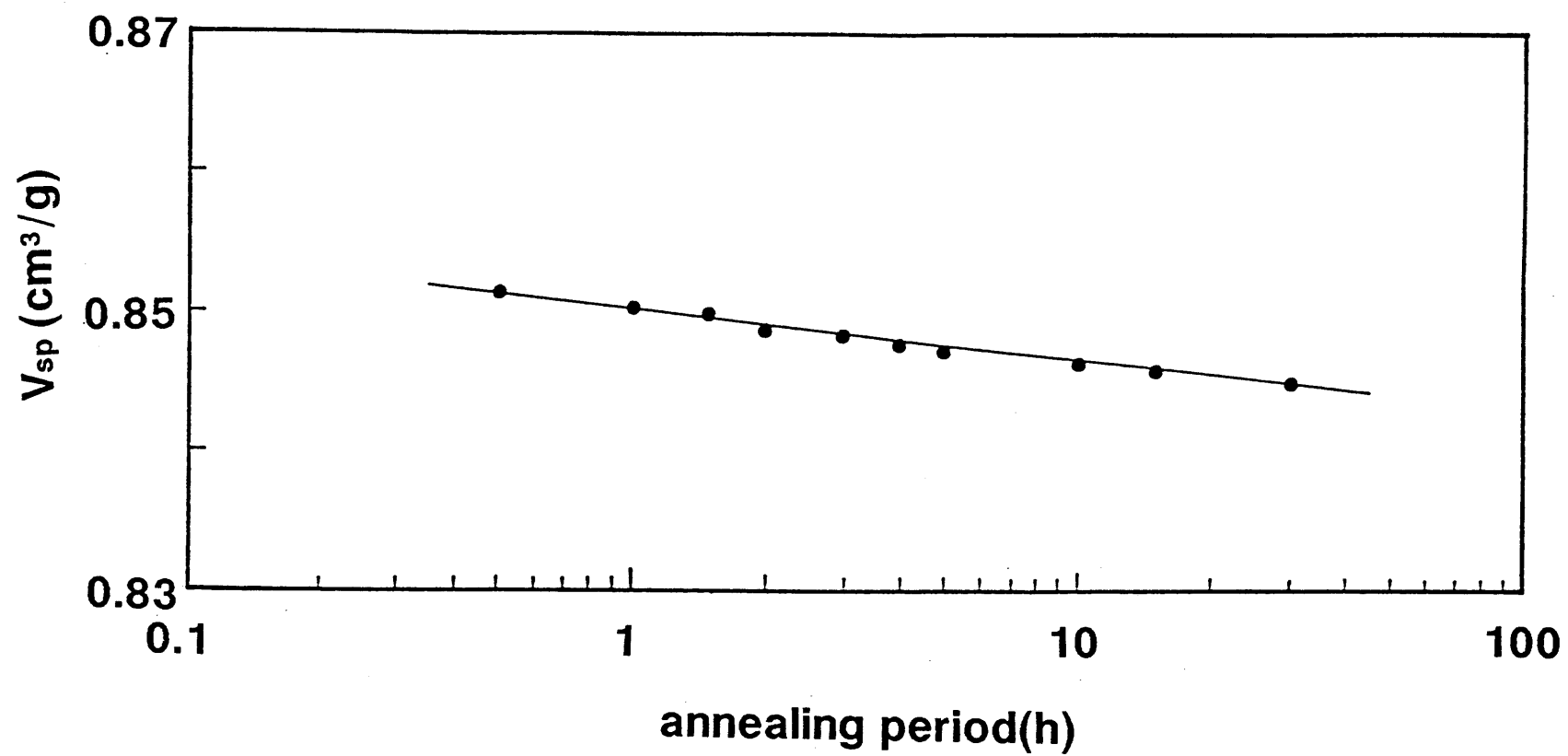


Figure 5-2 Dependence of specific volume on annealing period for copoly(VDCN-VAc) annealed at 160°C.

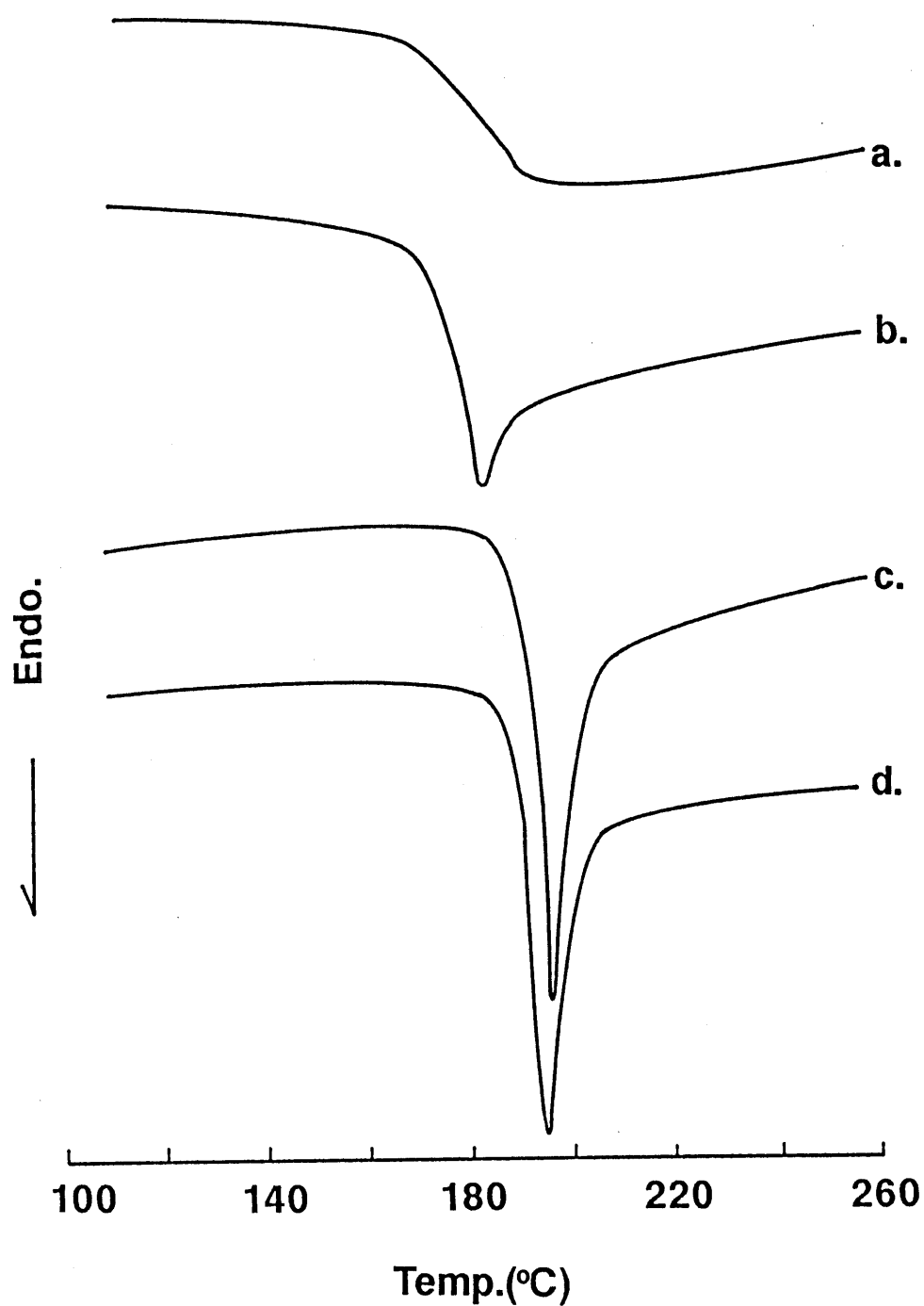


Figure 5-3 DSC thermograms for copoly(VDCN-VAc)s annealed for various periods at 160°C; a: as cast, b: 10 min annealing, c: 5 h annealing, and d: 15 h annealing.

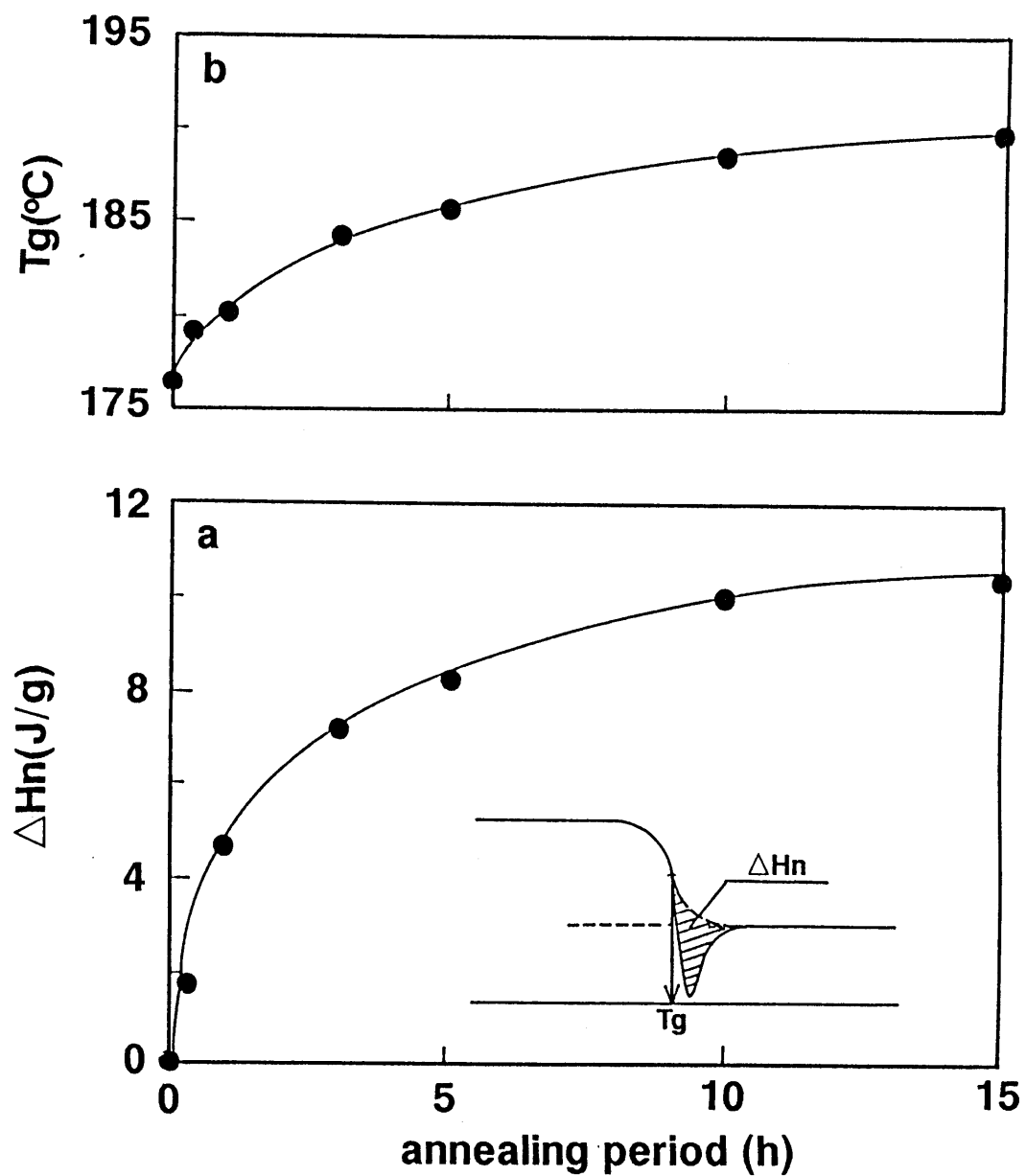


Figure 5-4 Dependence on annealing period of enthalpy difference, ΔH_n (a) and T_g (b) for copoly(VDCN-VAc) annealed at 160°C.

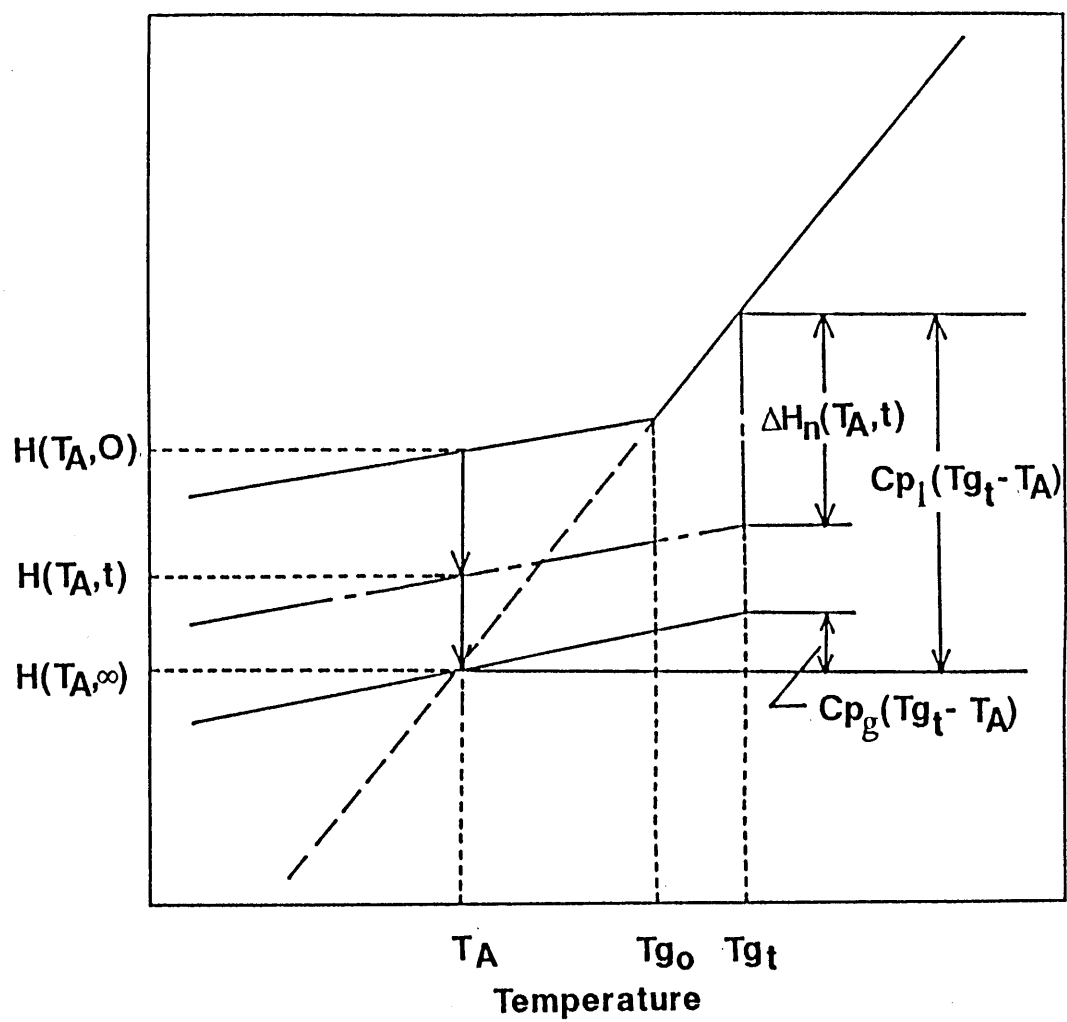


Figure 5-5 Schematic representation of the temperature dependence of enthalpy of polymer.

$$\frac{dH(T_A, t)}{dt} = - \frac{\{ H(T_A, t) - H(T_A, \infty) \}}{\tau} \quad (5-2)$$

ここで τ は緩和時間である。この τ は自由体積分率 $[f_v]$ により、

$$\ln \tau = A + \frac{B}{f_v} \quad (5-3)$$

で関係づけられている。ここで、 A , B は Doolittle の粘度式¹⁷⁾ に基づく定数である。 f_v を熱処理に伴う比容積 $[V]$ の経時変化を考慮し次式で表す。

$$f_v = \frac{V(T_A, t) - V_0(T_A)}{V(T_A, t)} \quad (5-4)$$

ここで、 $V_0(T_A)$ は占有体積である。(5-4) 式と対応させ、過剰エンタルピー分率を Fig. 5-4 に基づき次式で表す。

$$f_H = \frac{H(T_A, t) - H(T_A, \infty)}{H(T_A, t)} \quad (5-5)$$

(5-3) の関係を f_H に適応するために経験的パラメータ $[K(T_A, t)]$ を用い次式のように f_v と f_H を結び付けた。

$$f_v = K(T_A, t) f_H \quad (5-6)$$

(5-2) 式に (5-3) ~ (5-6) 式を代入し、 $t=t_1$ から t_2 へのエンタルピー緩和は次式のように誘導された。

$$Ei \left\{ \frac{H(T_A, \infty)/K(T_A, t)}{H(T_A, t_2) - H(T_A, \infty)} \right\} - Ei \left\{ \frac{H(T_A, \infty)/K(T_A, t)}{H(T_A, t_1) - H(T_A, \infty)} \right\} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{\exp(1/K(T_A, t))} \quad (5-7)$$

ここで Ei は積分指数関数である。(5-7) の誘導に際し、 $B \div 1$ 、 A は f_v (又は f_H) が sub- T_g 領域で小さいことを考慮し無視できるとした。 $H(T_A, t) - H(T_A, \infty)$ の値は (5-1) 式に基づき DSC 測定より求められる。従って、 $H(T_A, \infty)$, $K(T_A, t)$ をパラメータとして、ある時間 $t=t_1$, t_2 での最適値を最小二乗法により求めることができる。そこで、copoly(VDCN-VAc) を 160°C で熱処理した時に生ずるエンタルピー緩和を (5-7) 式に基づき解析する。Fig. 5-4 に示したある処理時間での ΔH_n と T_g の経時変化、そして、DSC 測定より得られた copoly(VDCN-VAc) の $\Delta C_p = 0.58 (\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1})$ を (5-1) 式に代入し得られる $H(160^\circ\text{C}, t) - H(160^\circ\text{C}, \infty)$ を上記のように解

析したところ、実験結果を最も良く表す $H(160^{\circ}\text{C}, \infty)$ は $73.5(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$ であり、そして、 $K(160^{\circ}\text{C}, t)$ は処理時間にほとんど依存せず約 1であった。得られた2つのパラメータの値を用い求められる任意の時間 t での $H(160^{\circ}\text{C}, t)$ を(5-7)式を用い決定し、

$$\frac{[H(160^{\circ}\text{C}, t) - H(160^{\circ}\text{C}, \infty)]}{[H(160^{\circ}\text{C}, 0) - H(160^{\circ}\text{C}, \infty)]} \quad (5-8)$$

として理論曲線をFig. 5-6に示した。DSC測定より得られる実測値を図中にプロットしたところ、両者に良い一致が見られ、(5-7)式によりエンタルピー緩和は体積緩和と同様に理論的に解釈された。

5-3-2 気体収着特性へのsub-Tgにおける熱処理の効果

sub-Tgでの緩和現象が CO_2 収着特性に与える効果について検討する。Fig. 5-7にsub-Tgである 160°C で種々の時間熱処理したcopoly(VDCN-VAc)の 25°C での CO_2 収着等温曲線を示した。 CO_2 収着量は処理時間と共に減少した。各圧力での収着量の経時変化を見た時、Fig. 5-8に示したように収着量の減少は高圧側よりも低圧側において顕著であった。このことはsub-Tgでの緩和現象が二元収着モデル[(1-6)式]におけるLangmuirモードでの収着に大きく関与していることを示唆している。そこで、二元収着モデルをFig. 5-7に示した収着等温曲線に適応し得られた二元収着パラメータと緩和現象の相関について検討する。Fig. 5-9に 160°C での熱処理時間に対し二元収着パラメータ(k_D , b , C_H')の変化を示した。 k_D , b の2つの収着パラメータは緩和現象の影響をほとんど示さないのに対し、 C_H' は緩和の進行と共に減少している。(3-7)式で示されるように C_H' は非平衡性の尺度となる。従って、 C_H' の減少はsub-Tgでの熱処理がもたらす緩和現象に伴い膜構造が非平衡状態から平衡状態への移行を示唆している。そこで、この C_H' の減少をエンタルピー緩和と対応づけ考察し、ガラス状高分子膜の非平衡性と気体収着挙動との関連を明らかとする。Fig. 5-6に示したエンタルピー緩和の尺度として示した $[H(160^{\circ}\text{C}, t) - H(160^{\circ}\text{C}, \infty)] / [H(160^{\circ}\text{C}, 0) - H(160^{\circ}\text{C}, \infty)]$ に対応する量とし

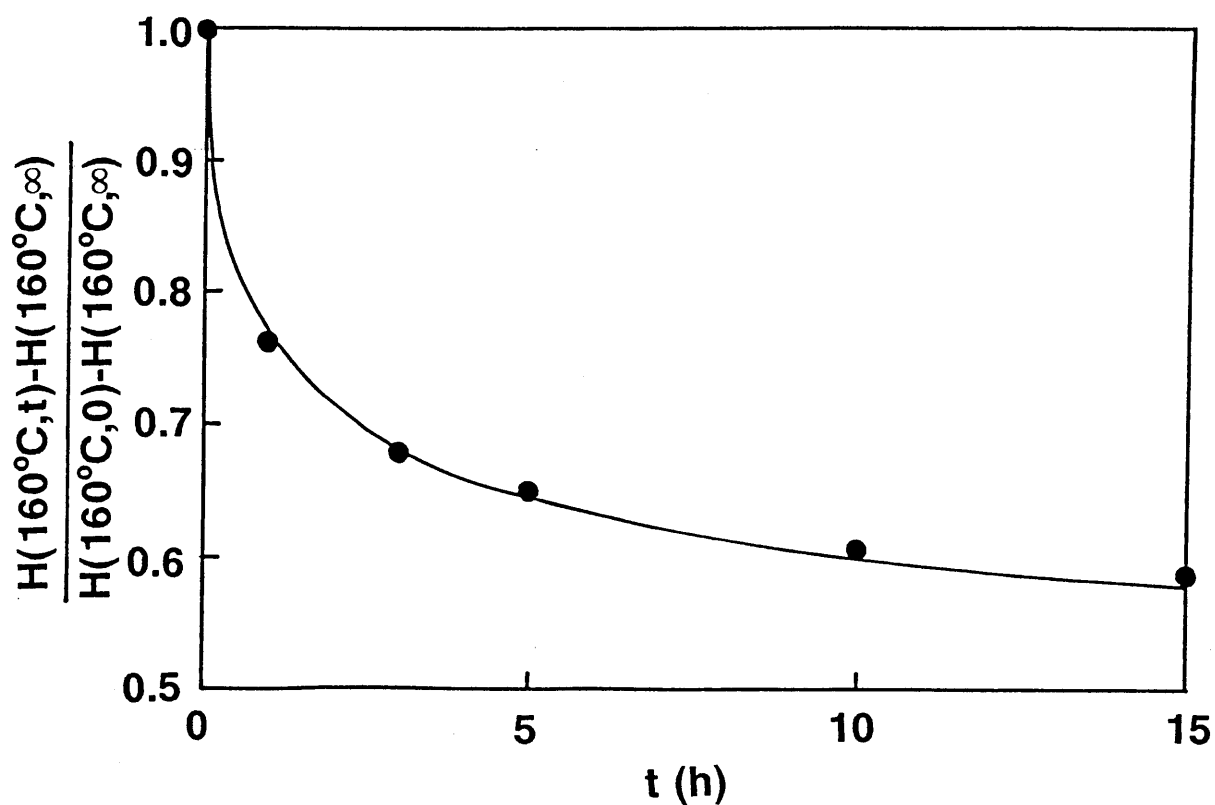


Figure 5-6 Dependence on annealing period of the relative change in enthalpy $\{H(160^{\circ}\text{C}, t) - H(160^{\circ}\text{C}, \infty)\} / \{H(160^{\circ}\text{C}, 0) - H(160^{\circ}\text{C}, \infty)\}$ of copoly(VDCN-VAc) annealed at 160°C ; solid line is calculated curve using Eq. (5-7) and \bullet is experimental data.

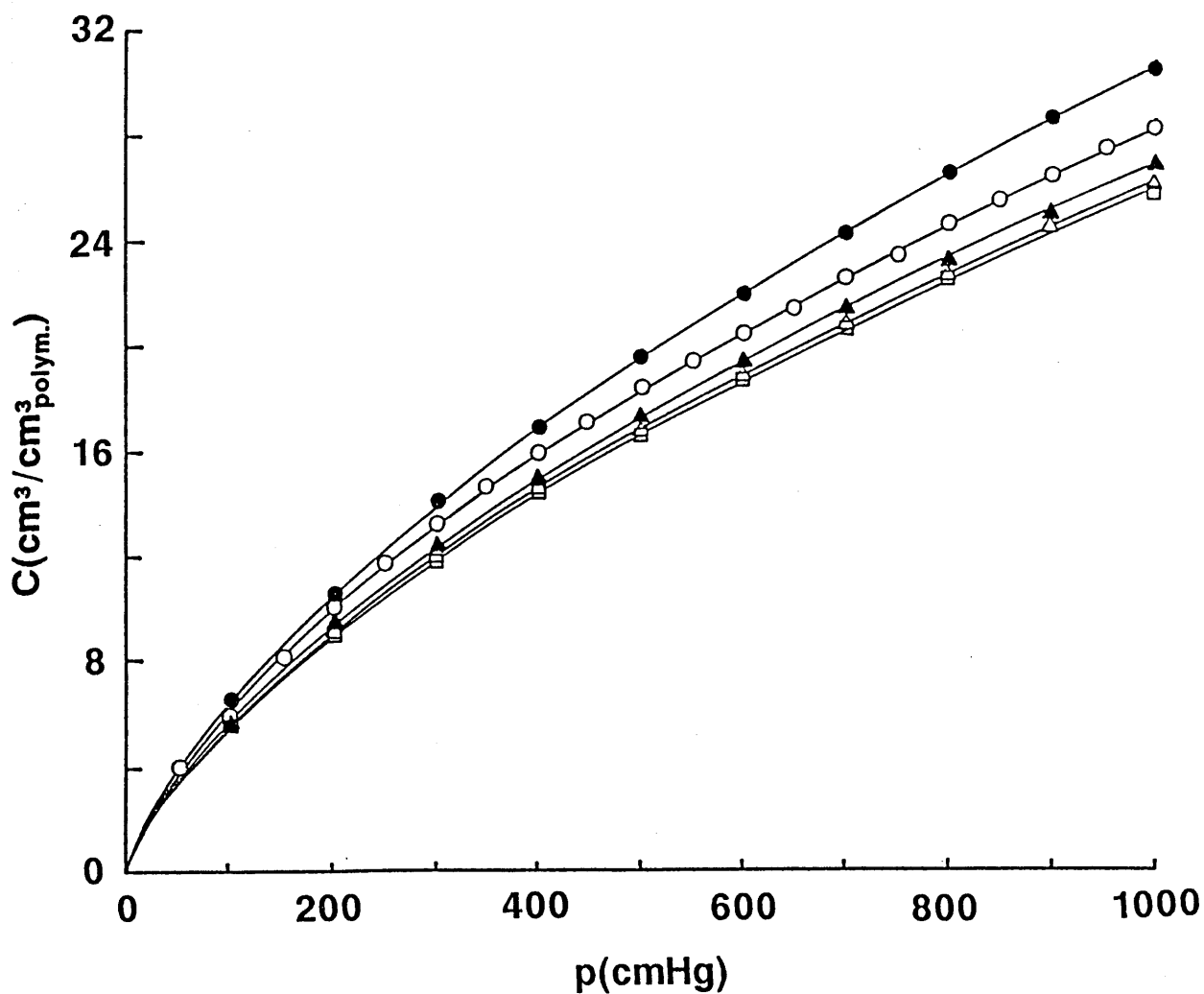


Figure 5-7 CO_2 sorption isotherms at 25°C of copoly(VDCN-VAc) films annealed at 160°C for various annealing periods; ● : as cast, ○ : 1 h annealing, ▲ : 5 h annealing, △ : 10 h annealing, and □ : 15 h annealing. The solid line corresponds to calculated curve based on the eq. (1-6).

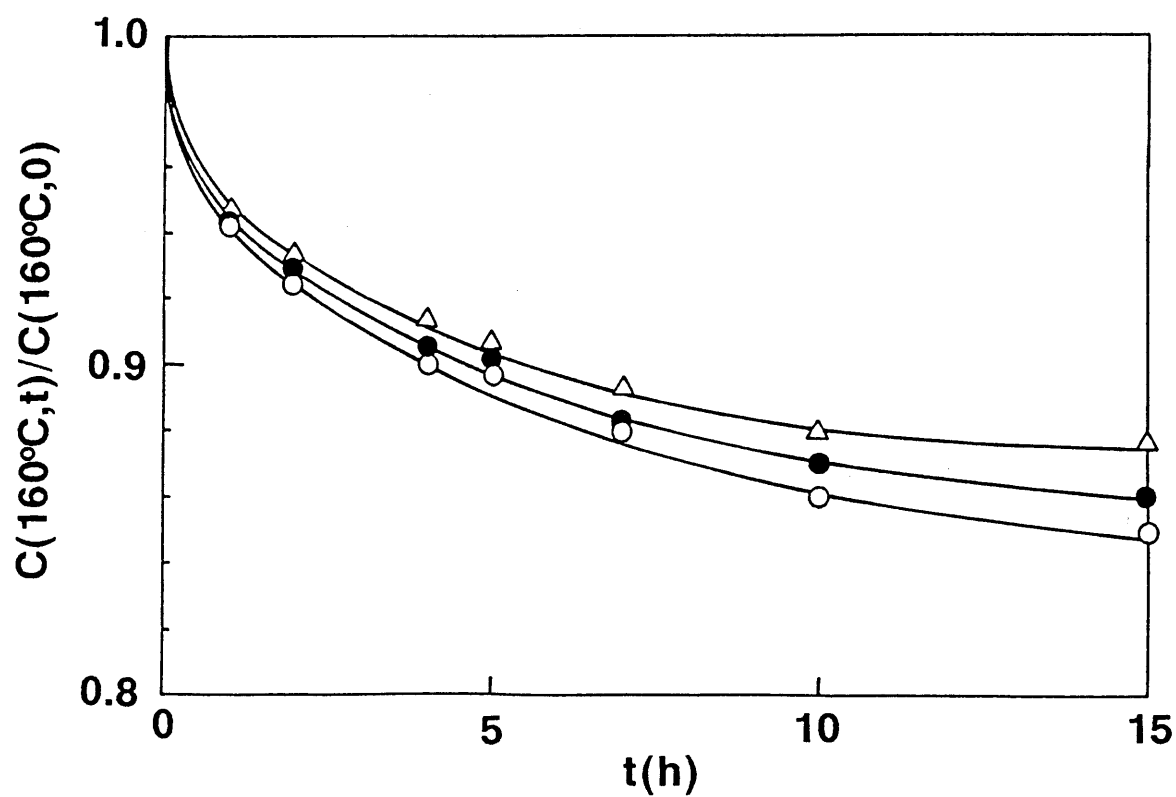


Figure 5-8 Dependence on annealing period of CO₂ sorption amount at different pressures in copoly(VDCN-VAc) films annealed at 160°C ; ○ : 200cmHg, ● : 500cmHg, and △ : 1000cmHg.

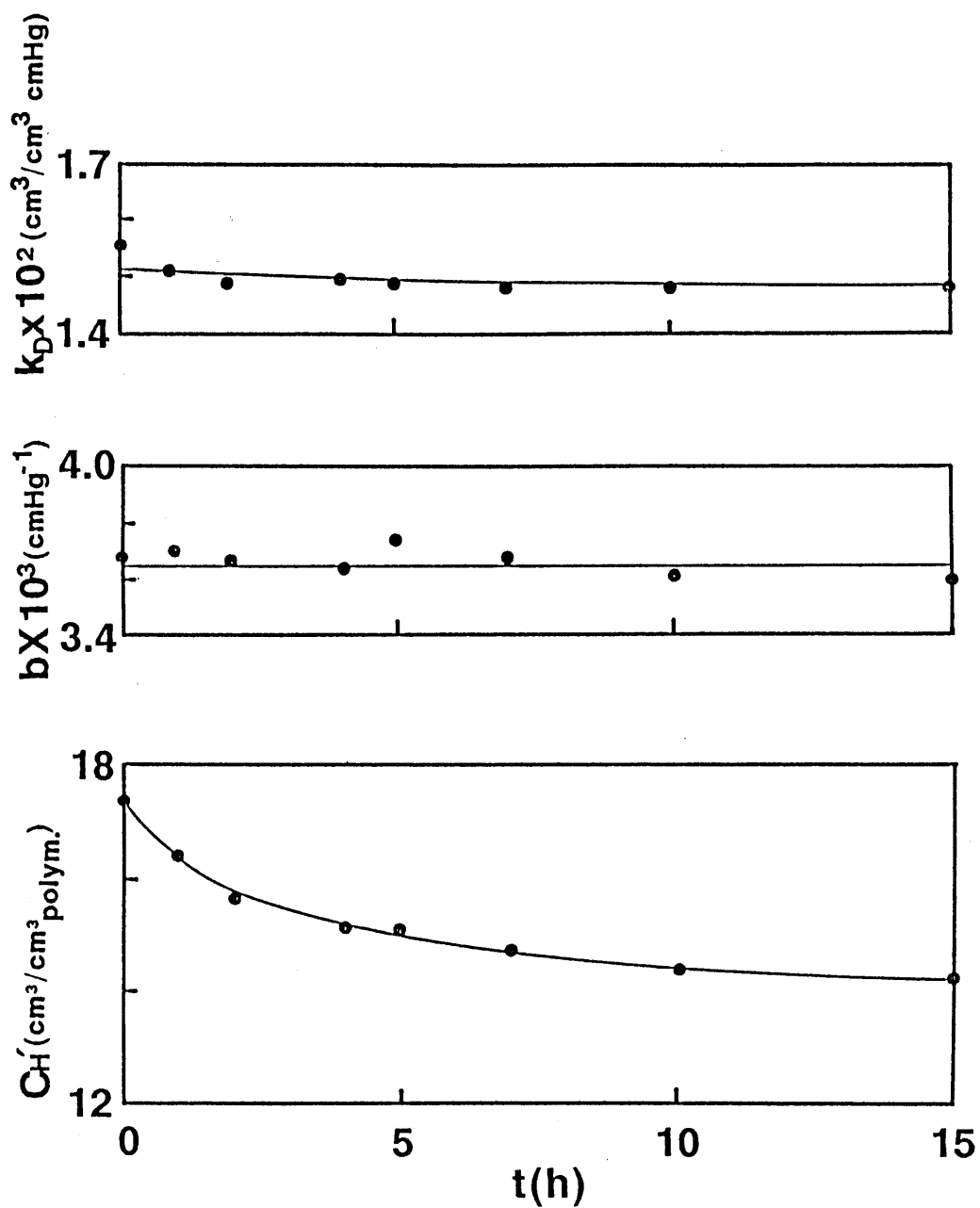


Figure 5-9 Dependence on annealing period of the dual-mode sorption parameters (k_D , b , and C_H') of copoly(VDCN-VAc) films annealed at 160°C .

て、Hを C_H' に置き換えることによりFig. 5-5に基づき160℃でのエンタルピー緩和に起因する量として25℃での C_H' の変化を

$$\frac{[C_H'(160^\circ\text{C}, t) - C_H'(160^\circ\text{C}, \infty)]}{[C_H'(160^\circ\text{C}, 0) - C_H'(160^\circ\text{C}, \infty)]} \quad (5-9)$$

として表した。Fig. 5-10に(5-8)式と(5-9)式を用いエンタルピー緩和と C_H' との対応を示した。(5-9)式における $C_H'(160^\circ\text{C}, \infty)$ を $9.8(\text{cm}^3/\text{cm}^3)$ にした時、両者の間に良い一致が見られ、sub-Tgの熱処理がもたらすエンタルピー緩和と C_H' の変化とは対応づけて説明できることが明らかになった。

5-3-3 分離特性へのsub-Tgにおける熱処理の効果

”分離”という目的に関してのみ注目した場合、拡散に基づく分離に関しては高分子鎖間隙の大きさと気体の分子径との関係が重要となる。分子径の違いによる識別能は、高分子鎖間隙が緻密な程拡散性の違いとして明確となる。従って、前述のようにcopoly(VDCN-VAc)のsub-Tgでの緩和が与える緻密な膜構造は分離性を向上させ得ると考えられる。そこで、sub-Tgでの熱処理がもたらす構造変化が O_2 [$d=2.94\text{\AA}$ (この値はvan der Waals式より得られた分子直径である)]と N_2 [$d=3.11\text{\AA}$]の気体分離特性に与える効果について検討する。

Fig. 5-11(A)に160℃での緩和がもたらすcopoly(VDCN-VAc)の25℃における O_2 , N_2 透過係数の圧力依存性を示した。図から明らかなように、 O_2 , N_2 の透過係数はガラス状高分子膜に特徴的な圧力依存性を呈している。Fig. 5-11(B)にFig. 5-11(A)に示した O_2 , N_2 透過係数を部分不動態モデル[(1-7)式]に基づき $(1+bp)^{-1}$ に対しプロットした。 O_2 , N_2 透過係数は熱処理時間と共に減少した。そして、この透過性の減少はFig. 5-12に示すように O_2 と N_2 の分離性の向上をもたらした。160℃で15時間熱処理したcopoly(VDCN-VAc)の分離性は約12となり非常に高い値を示した。このような高い分離性の要因を溶解性・拡散性に分け明らかにする。Fig. 5-13に160℃での緩和現象がもたらす O_2 , N_2 の25℃における収着等温曲線の変化を示した。 O_2 , N_2 の収着量は緩和現象に起因し熱処理時間と共に減少した。この収

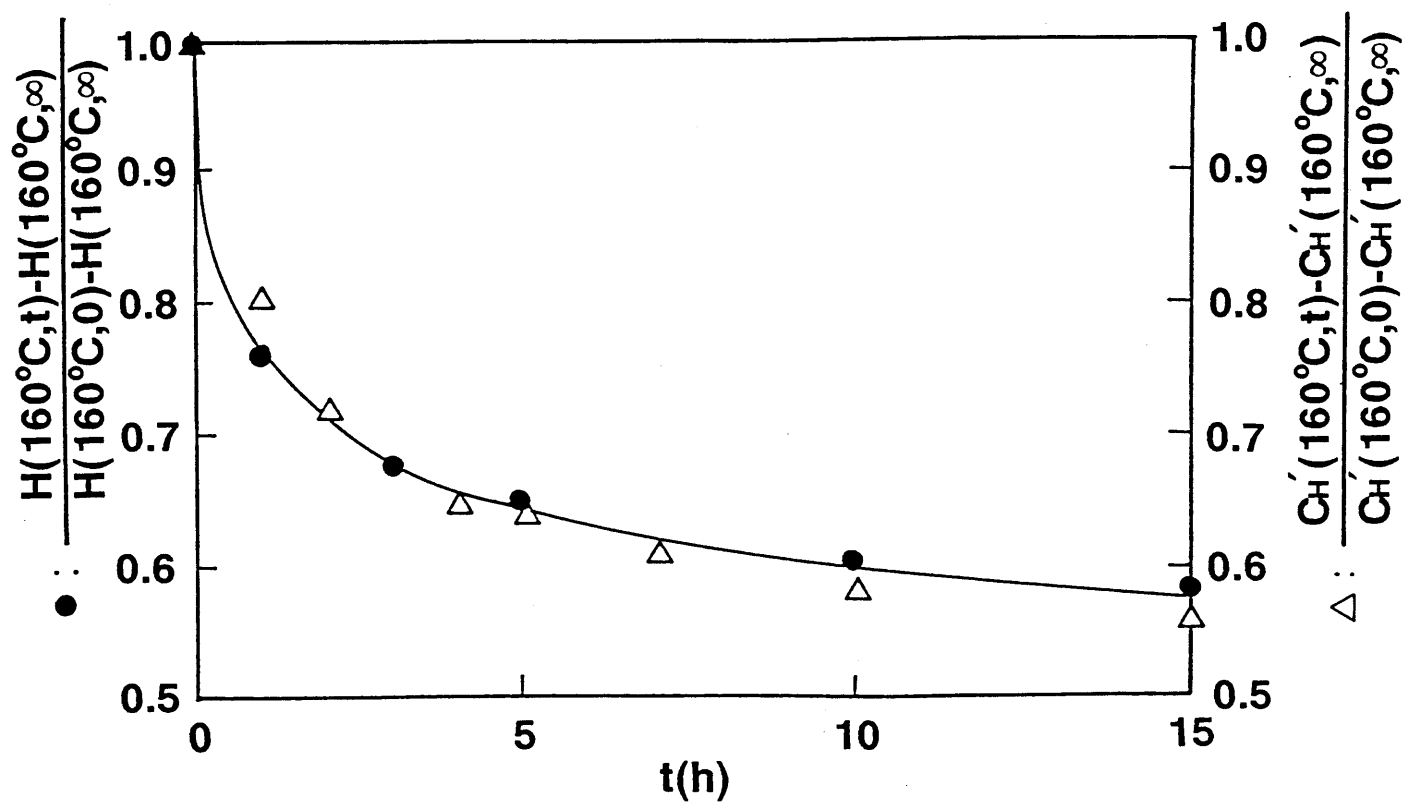


Figure 5-10 Dependence on annealing period of the relative change in the Langmuir sorption capacity term, C_H' , ($-\triangle-$) and enthalpy ($-\bullet-$) of copoly(VDCN-VAc) films annealed at 160°C .

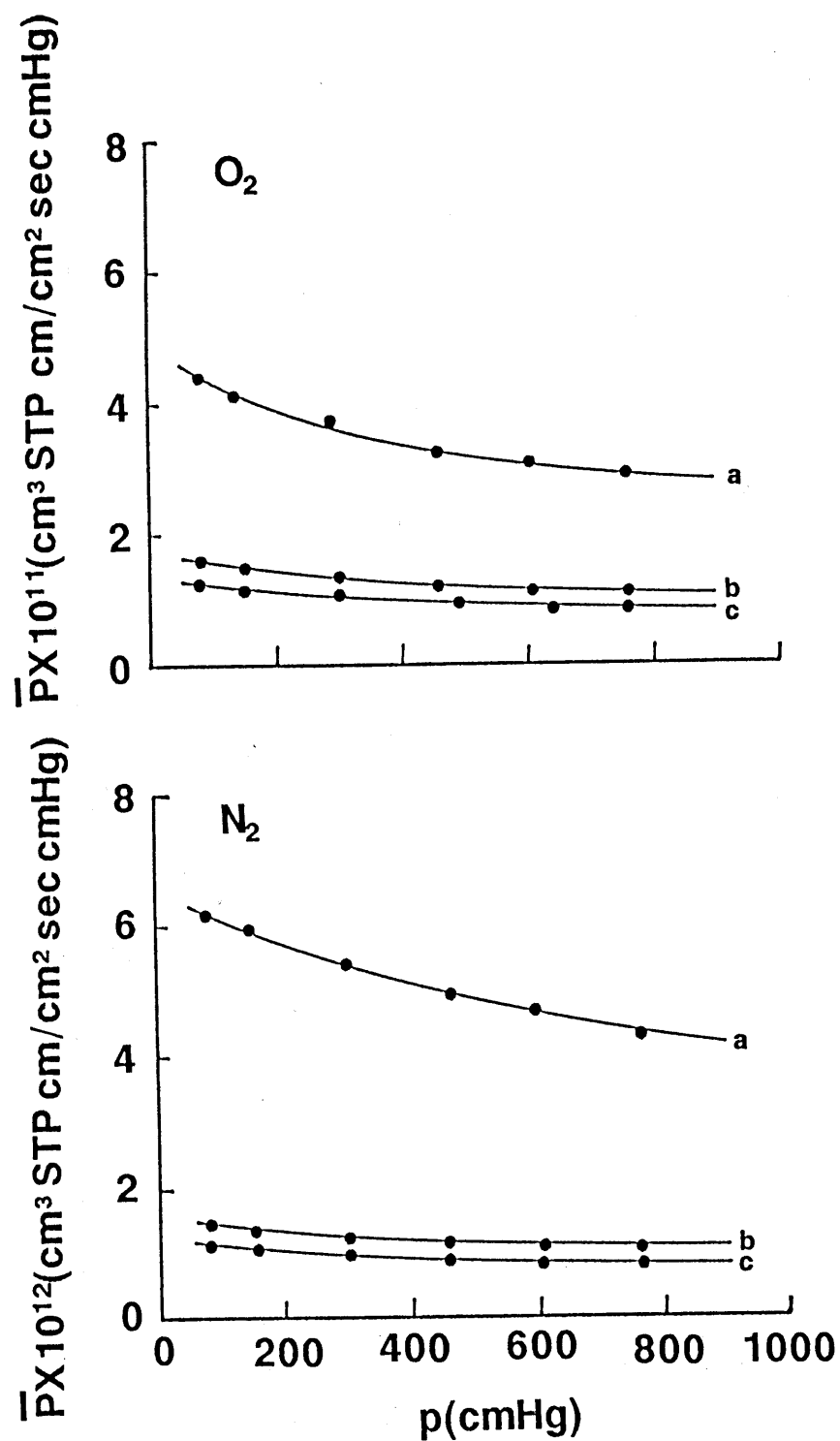


Figure 5-11(A) Pressure dependence of permeability coefficient at 25°C for O_2 (upper) and N_2 (lower) of the copoly(VDCN-VAc) films annealed for various periods at 160°C; a: as cast, b: 5 h annealing, and c: 15 h annealing.

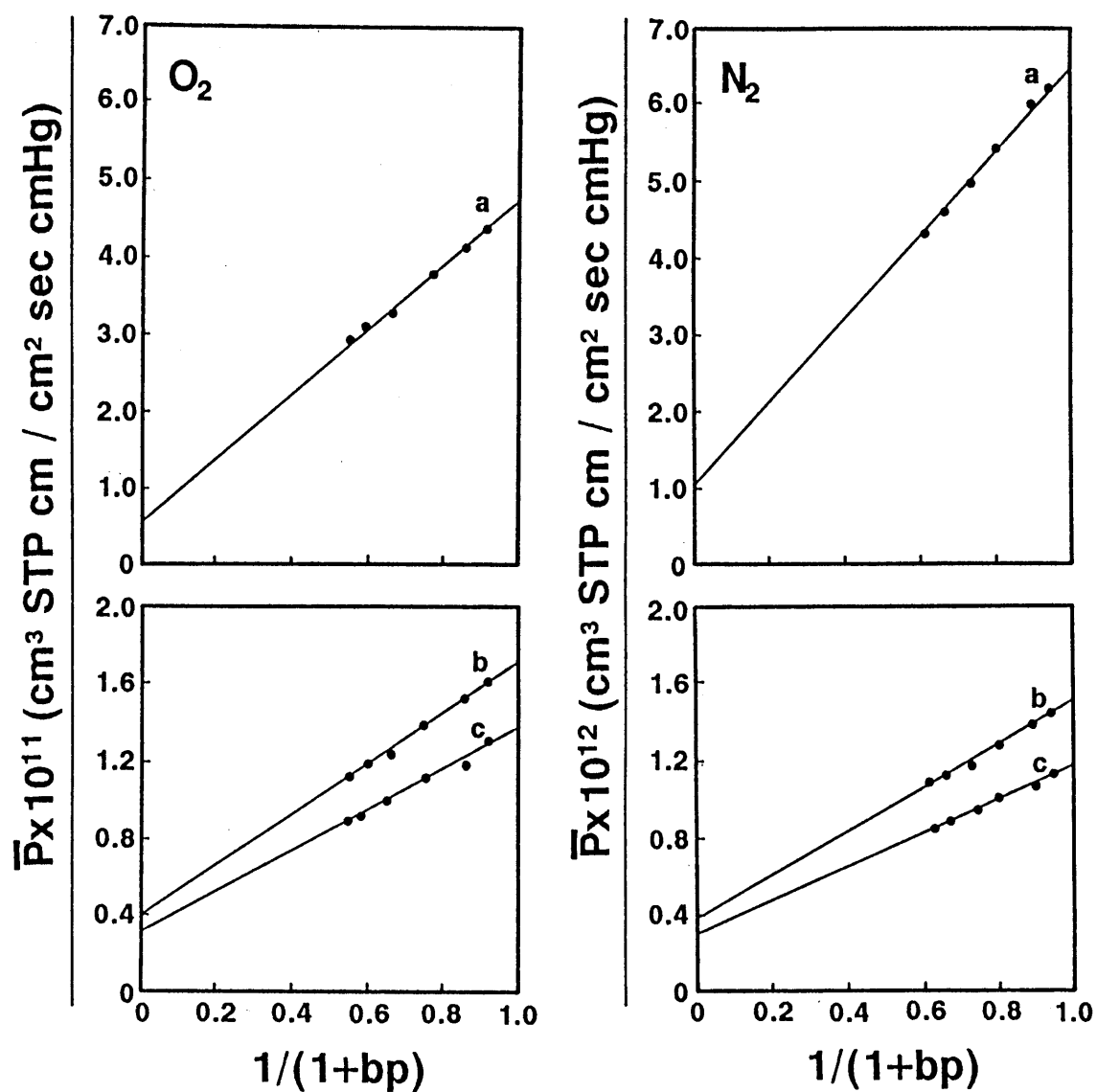


Figure 5-11(B) Permeability coefficient for O_2 (a) and N_2 (b) of the copoly(VDCN-VAc) films annealed for various periods in accordance with the partial immobilization model [eq.(1-7)]; a: as cast, b: 5 h annealing, and c: 15 h annealing.

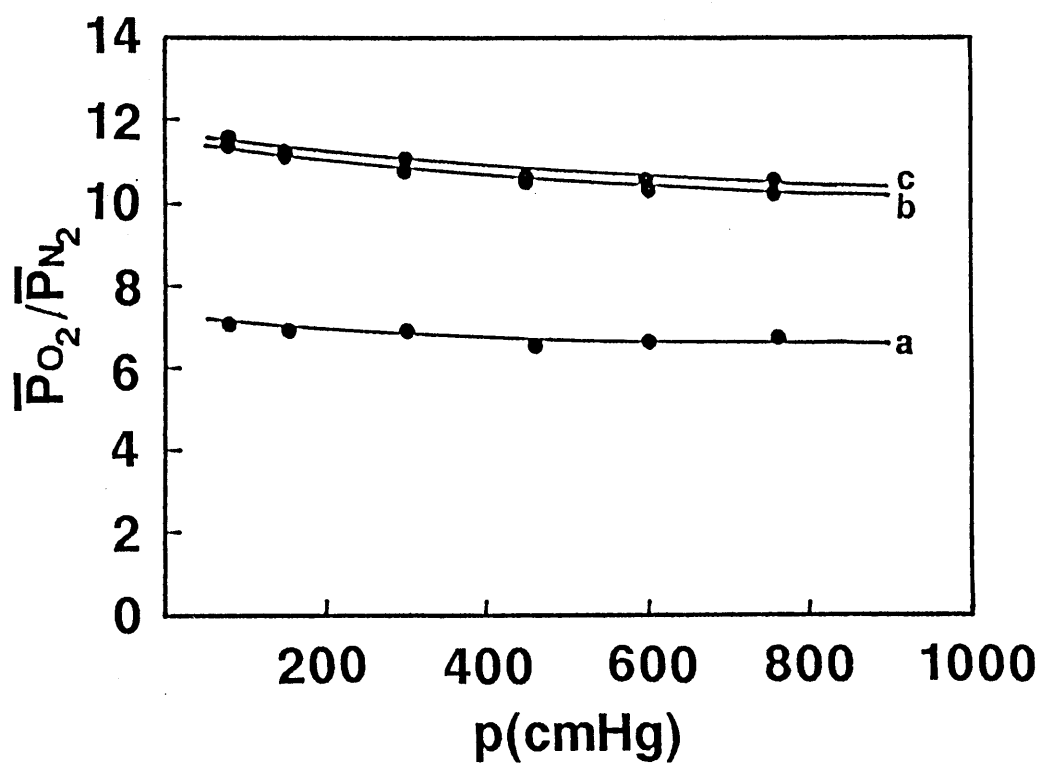


Figure 5-12 Pressure dependence of the selectivity of O_2 to N_2 at $25^\circ C$ the for copoly(VDCN-VAc) films annealed for various periods at $160^\circ C$; a: as cast, b: 5 h annealing, and c: 15 h annealing.

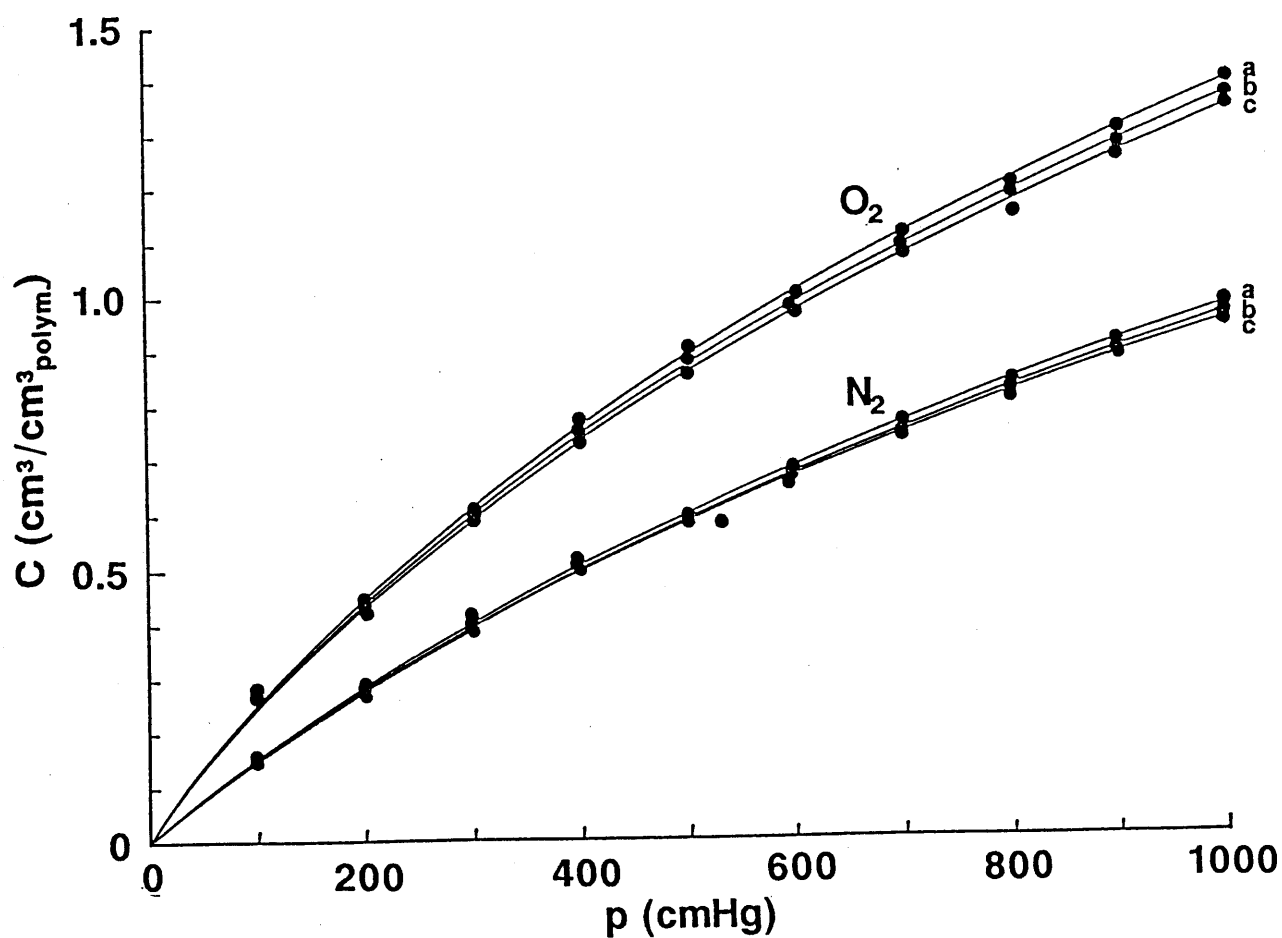


Figure 5-13 O_2 and N_2 sorption isotherms at 25°C of the copoly (VDCN-VAc) films annealed for various periods at 160°C; a: as cast, b: 5 h annealing, and c: 15 h annealing. The solid line corresponds to calculated curve based on the eq. (1-6).

着量の減少を二元収着モデル[(1-6)式]より解析し、得られた二元収着パラメータをTable 5-1に示した。

Table5-1 Dual-mode sorption parameters of various annealed copoly(VDCN-VAc) films for O₂ and N₂ gases.

time	Gas	C _H ' [cm ³ /cm ³]	b × 10 ³ [cmHg ⁻¹]	k _D × 10 ⁴ [cm ³ /cm ³ cmHg]
as cast	O ₂	2.18	1.1	2.6
	N ₂	1.74	0.8	2.0
5 hr	O ₂	2.12	1.1	2.6
	N ₂	1.70	0.8	2.0
15 hr	O ₂	2.06	1.1	2.6
	N ₂	1.66	0.8	2.0

表に示した結果はCO₂の場合と同様にO₂, N₂の緩和に伴う収着の減少がk_D, bにはよらずC_H'の減少によるものであることを示している。O₂とN₂の分離性への溶解性の寄与をこの二元収着パラメータの変化を通して検討する。各熱処理時間における二元収着パラメータのO₂とN₂の分離性は熱処理時間に依存せず、各々 k_{D O₂}/k_{D N₂}=1.30, b_{O₂}/b_{N₂}=1.38, C_{H' O₂}/C_{H' N₂}=1.25であり、sub-Tgでの熱処理により生ずる緩和には依存しなかった。次にO₂とN₂の拡散性への緩和の寄与を検討する。Fig. 5-11(B)に示す直線の切片(p=∞)と傾きより部分不動態モデルに基づき得られたHenryモードとLangmuirモードの拡散係数[D_D, D_H]はTable 5-2に示したように緩和現象に伴い減少した。そして、これらの拡散係数の減少はO₂よりもN₂の方が顕著であり、結果として拡散性におけるO₂とN₂の分離性はsub-Tgでの熱処理がもたらす緩和現象、即ち膜構造の緻密化に起因し向上した。従って、copoly(VDCN-VAc)の緩和現象がもたらす高い分離特性は溶解性の変化ではなく拡散性の寄与によるものであることが明らかになった。Fig. 5-14に160℃で種々の時間熱処理したcopoly(VDCN-VAc)のO₂透過係数とO₂とN₂の分離性との関係を他の高分子

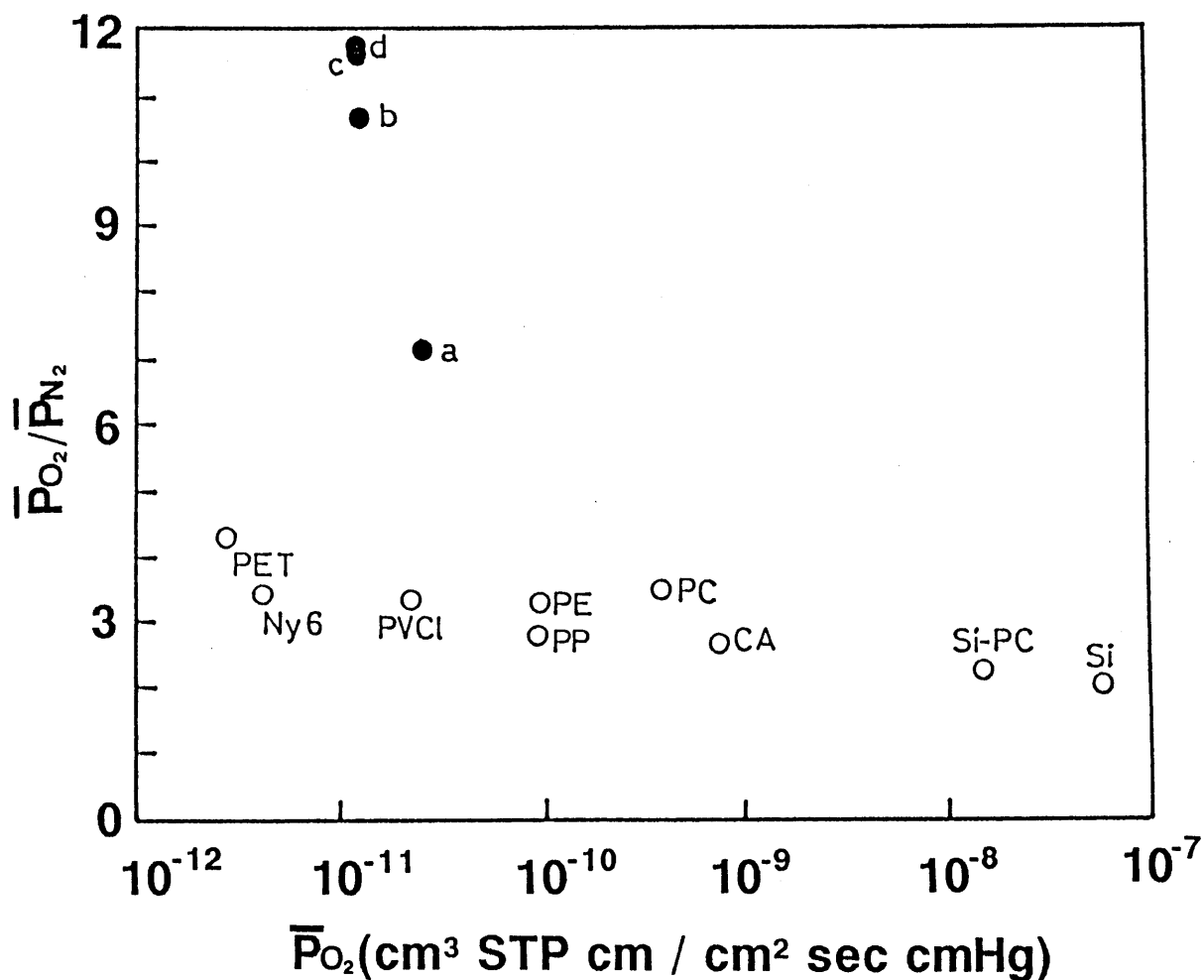


Figure 5-14 Plots of O_2 permeability coefficient vs. permselectivity of O_2 to N_2 for the copoly(VDCN-VAc) films annealed for various periods; a: as cast, b: 1 h annealing, c: 15 h annealing, and d: 30 h annealing, and those of other polymer membranes; PET: polyethyleneterephthalate, Ny6: Nylon6, PVC1: polyvinylchloride, PC: polycarbonate, CA: cellulose acetate, Si-PC: dimethylsiloxane - carbonate block copolymer, and Si: polydimethylsiloxane.

膜のそれと比較して示した。copoly(VDCN-VAc)の分離性はsub-Tgでの熱処理という物理的手法によりもたらされた緩和に伴い向上し、他の高分子膜と比較して非常に高い値を呈した。

Table5-2 Diffusion coefficients of various annealed copoly(VDCN-VAc) films for O₂ and N₂ gases.

time	Gas	$D_D \times 10^9$ [cm ² /sec]	D_{DO_2}/D_{DN_2}	$D_H \times 10^9$ [cm ² /sec]	D_{HO_2}/D_{HN_2}	F
as cast	O ₂	21.3	4.0	18.5	4.7	0.70
	N ₂	5.3		3.9		0.74
5 hr	O ₂	15.5	8.2	5.6	7.0	0.36
	N ₂	1.9		0.8		0.44
15 hr	O ₂	12.4	8.3	4.7	6.7	0.38
	N ₂	1.5		0.7		0.45

copoly(VDCN-VAc)膜の透過性は低いが、膜強度が高く薄膜化が可能であり、高い分離性を有する有効な選択透過膜になり得ると期待される。

5-4 結言

この章ではsub-Tgでの熱処理がもたらすcopoly(VDCN-VAc)の構造変化をエンタルピー緩和により明らかにし、気体輸送特性との関連を検討した。copoly(VDCN-VAc)をsub-Tgの160℃で熱処理することにより、Tg領域に吸熱ピークとしてエンタルピー緩和が観察され、このエンタルピー緩和は(5-7)式を用いて理論的に解析された。一方、sub-Tgでの熱処理はcopoly(VDCN-VAc)のCO₂の収着量の減少をもたらし、この減少はsub-Tgでの熱処理という物理的処理によりLangmuirサイトの飽和定数C_H'が減少した結果であることが明らかにされた。そして、sub-Tgでの熱処理によるエンタルピー緩和とC_H'の減少は対応づけて説明されることが示

された。又、sub-Tgでの熱処理は気体透過性の減少にも関与した。この減少は溶解性の減少に加え、HenryモードとLangmuirモードの拡散係数 $[D_D, D_H]$ の減少によることが明らかにされた。この拡散性の減少は結果として、非常に高い O_2 分離性をもたらした。

以上のように、エンタルピー緩和と C_H' とが対応づけて説明できることよりsub-Tgでの熱処理がもたらす収着挙動の変化を予測し得ることが、そしてcopoly(VDCN-VAc)が有効な気体分離膜となり得る可能性が示唆された。

REFERENCES

1. A. J. Kovacs, *Adv. Polym. Sci.*, 3, 394 (1963).
2. S. E. B. Petrie, *J. Polym. Sci. Part A-2*, 10, 1255 (1972).
3. J. M. Hutchinson, and A. J. Kovacs., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 14, 1575 (1976).
4. S. C. Jain and R. Simha, *Macromolecules*, 15, 1522 (1982).
5. J. M. Hutchinson, and A. J. Kovacs., *Polym. Eng. Sci.*, 24, 1087 (1984).
6. R. E. Robertson, R. Simha, and J. G. Curro, *Macromolecules*, 17, 911 (1984).
7. V. P. Privalko, S. S. Demchenko, and Y. S. Lipatov, *Macromolecules*, 19, 901 (1986).
8. J. M. G. Cowie and R. Ferguson, *Macromolecules*, 22, 2307 (1989).
9. W. J. Koros and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 16, 1947 (1978).
10. A. G. Wonders and D. R. Paul, *J. Membrane Sci.*, 5, 63 (1979).

11. A. H. Chan and D. R. Paul, J. Appl. Polym. Sci. 24, 1539 (1979).
12. A. H. Chan and D. R. Paul, Polym. Eng. Sci., 20, 87 (1980).
13. A. J. Erb and D. R. Paul, J. Membrane Sci., 8, 11 (1981).
14. M. B. Moe, W. J. Koros, and D. R. Paul, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 26, 1931 (1988).
15. M. B. Moe, W. J. Koros, H. H. Hoehn, and G. R. Husk, J. Appl. Polym. Sci., 36, 1833 (1988).
16. Y. S. Jo, S. Tasaka, S. Miyata, Sen-i Gakkaishi, 39, T-451 (1983).
17. A. K. Doolittle, J. Appl. Phys., 23, 236 (1952).

第6章 液体状態から急冷されたガラス状高分子膜の気体輸送特性

6-1 緒言

高分子膜の選択透過膜としての有効性を実用面から眺めてみると熱的安定性、機械的強度等の優劣も重要な一要因となる。ガラス状高分子膜は液体状高分子膜と比べ、これらの要因を満たし易いと考えられる。ガラス状高分子膜の透過性を液体状高分子膜と比べた時、気体の拡散性に関してはセグメント運動の凍結に起因し低下することは否めない。しかしながら、現在最も高い気体透過性を示すとして注目されているポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン)[PMSP]^{1)・2)}のように幾らかのガラス状高分子膜は高い気体透過性を示すことが知られている。PMSPが最も高い気体透過性を示すのは、他のガラス状高分子膜と比べてLangmuirサイトの飽和定数 $[C_H']$ が $113(\text{cm}^3/\text{cm}^3)$ と非常に高いことに起因し、気体の溶解性が高いことに加え、ポリジメチルシロキサンに匹敵する高い拡散性を示すためであると解釈されている。³⁾ このことはガラス状高分子膜の非平衡性を助長することにより気体透過性を向上させ得ることを期待させる。

高分子は液体状態から冷却して行く過程で内部粘性に急激な増加が見られ、ついには液体のセグメント運動が冷却速度について行けず観測時間内で凍結したと見なせる状態になった時にガラス転移挙動を呈する。このことはガラス状高分子膜の非平衡性は液体状態からの冷却速度に依存し冷却速度が速いときに、より非平衡性な状態をもたらすことを示唆している。本章では、Fig. 6-1に示すように液体状態にある温度 $[T_1]$ よりガラス転移温度 $[T_g]$ 以下の温度 $[T_2]$ に急冷し、液体状態で高分子膜が有する自由体積の多くをマイクロボイドとして凍結保持することによって助長されたガラス状高分子膜の非平衡性が気体輸送特性、更には気体分離性に与える効果について検討する。

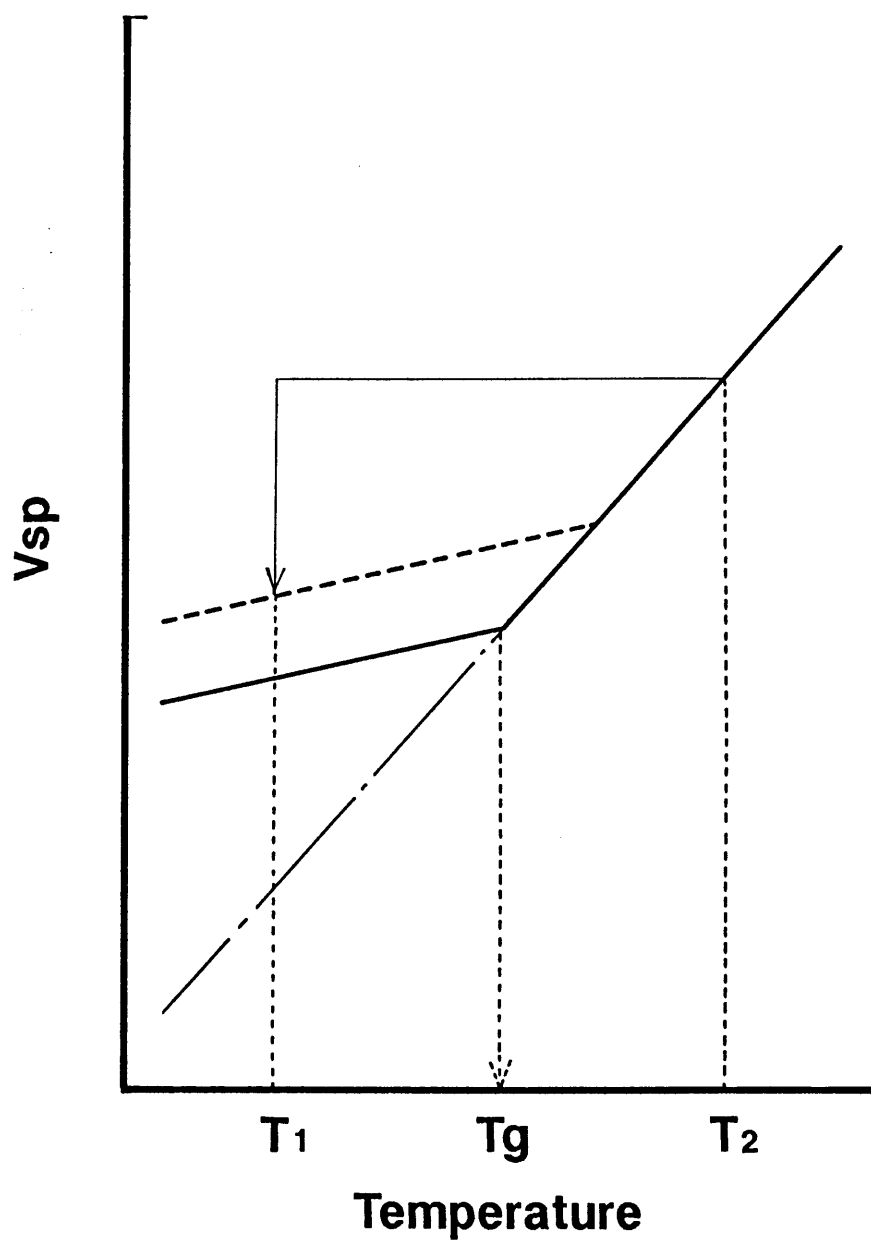


Figure 6-1 Quenching method of glassy polymer from above T_g .

6-2 実験方法

6-2-1 試料調製

ポリカーボネート[PC]は出光興産(株)中央研究所より提供された膜状試料を、ポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキシド)[PPO]は日本ジーイープラスチック(株)提供の粉末状試料を、そして、ポリイミド[PI]は鐘淵化学工業(株)提供の膜状試料をそれぞれ用いた。

徐冷膜の調製

PCとPIの徐冷膜はそれぞれ T_g 以上の温度である 180°C に1時間、 450°C に30分間保持した後、 $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の降温速度で徐冷することにより調製された。一方、PPOは2~3%のクロロホルム溶液より 40°C でキャストし、得られた膜を膜中の残存溶媒の除去のために 220°C で24時間真空乾燥し、その後 220°C より $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の降温速度で同様に徐冷しPPOの徐冷膜とした。これらの徐冷膜は液体状態からの急冷膜を議論する上での基準試料として用いた。

急冷膜の調製

PC, PPO, PIの急冷膜はそれぞれ次のTable 6-1に示す温度、及び条件下で調製された。

Table 6-1 Quenching condition of PC, PPO, and PI membranes.

sample	holding temperature($^{\circ}\text{C}$)	quenching temperature($^{\circ}\text{C}$)	quenching medium
PC	190	0	water
	200	0	water
	200	-94	methanol
PPO	220	0	water
	240	0	water
	250	0	water
PI	450	-196	liquid N_2

上記の保持温度にPCとPPOは1時間、PIは30分間置かれた。

6-2-2 測定方法

ディラトメトリー

ディラトメータは5-2-2節に従い作製されたものを用いた。試料であるPCとPP0はT_g近傍の温度領域で数週間真空乾燥した後、ディラトメータの試料部に封入され、更に高真空下(10^{-4} mmHg)で数週間乾燥された。乾燥後、ディラトメータ内に適量の水銀が注入された。

測定に際し透過、収着測定における徐冷膜と同様の熱履歴を与えるためにPCとPP0のディラトメータはシリコンオイルバス中でそれぞれ180℃、220℃に1時間保持された後、25℃まで降温速度 $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で徐冷された。その後、これらのディラトメータはPCに関しては25℃から200℃、PP0に関しては25℃から250℃の温度範囲で昇温速度 $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で測定された。一方、急冷処理された試料のディラトメータは、ディラトメータをシリコンオイルバス中で目的とする温度に1時間保持した後、0℃に保たれた氷水中に速やかに入れ急冷することで調製された。急冷後、ディラトメータは25℃のシリコンオイルバスに入れられ、水銀柱の変化がなくなったことを確認した後、先と同様の温度範囲で測定された。それぞれの試料の比容積の温度変化は25℃での徐冷膜の密度を基準に5-2-2節で述べた方法に従い計算された。

収着測定

収着装置、及び測定方法は2-2-2節に従った。高温における収着測定は気体の対流を防ぐために系全体を恒温槽に入れ行なった。測定は25, 35, 45, 52℃の各設定温度で少なくとも3時間放置した後行われた。

透過測定

透過測定装置、及び測定方法は2-2-2節に従った。透過係数の温度依存性は透過セル部分を恒温槽で調節して行なった。測定は25, 35, 45, 52℃の各設定温度で少なくとも3時間放置した後行われた。

6-3 結果と考察

6-3-1 液体状態から急冷されたガラス状高分子膜のキャラクタリゼーション

液体状態より急冷されたガラス状高分子膜の膜構造は液体状態から徐冷した場合と比較して疎な構造を形成していると予測される。そこでディラトメトリーにより急冷処理に伴う比容積変化を観察した。Fig. 6-2, 6-3に種々の温度より急冷したPCとPP0の比容積-温度曲線を液体状態から徐冷した試料と比較して各々示した。図から明らかなように、PC, PP0の比容積はそれぞれ液体状態においては徐冷・急冷という熱処理条件によらず同じ値を示すのに対し、ガラス状態においては両試料共に徐冷した場合よりも比容積は増加している。急冷に伴う比容積の増加は液体状態での保持温度に依存し、比容積は保持温度が高くなるに従い増加した。従って、液体状態からの急冷処理は急冷条件を変えることにより非平衡性の指標となるガラス状高分子膜の比容積の制御の可能性が示唆された。

6-3-2 液体状態から急冷されたガラス状高分子膜の気体収着特性

非平衡性の変化が気体溶解性に与える効果を明らかにするために、急冷処理条件の異なる種々の非平衡性を有するPC, PP0, PIの気体収着特性について検討する。第5章で述べたように、ガラス状高分子膜の非平衡性の違いは主にLangmuirモードでの収着に関与し、sub-Tgでの熱処理がもたらす非平衡性の減少は C_H' を小さくし気体の溶解性を低下させた。これに対し急冷処理によって非平衡性を助長することにより C_H' を増加させ、ガラス状高分子膜への気体の溶解性を高めることが予測される。

Fig. 6-4~6-6に種々の条件下で急冷処理した3種のガラス状高分子膜(PC, PP0, PI)の25℃におけるCO₂収着等温曲線を液体状態から徐冷した膜と比較して示した。予測されたように急冷した3種のガラス状高分子膜のCO₂収着量は全圧力範囲でそれぞれの徐冷膜よりも増加した。更に、PCとPP0に見られるように、この増

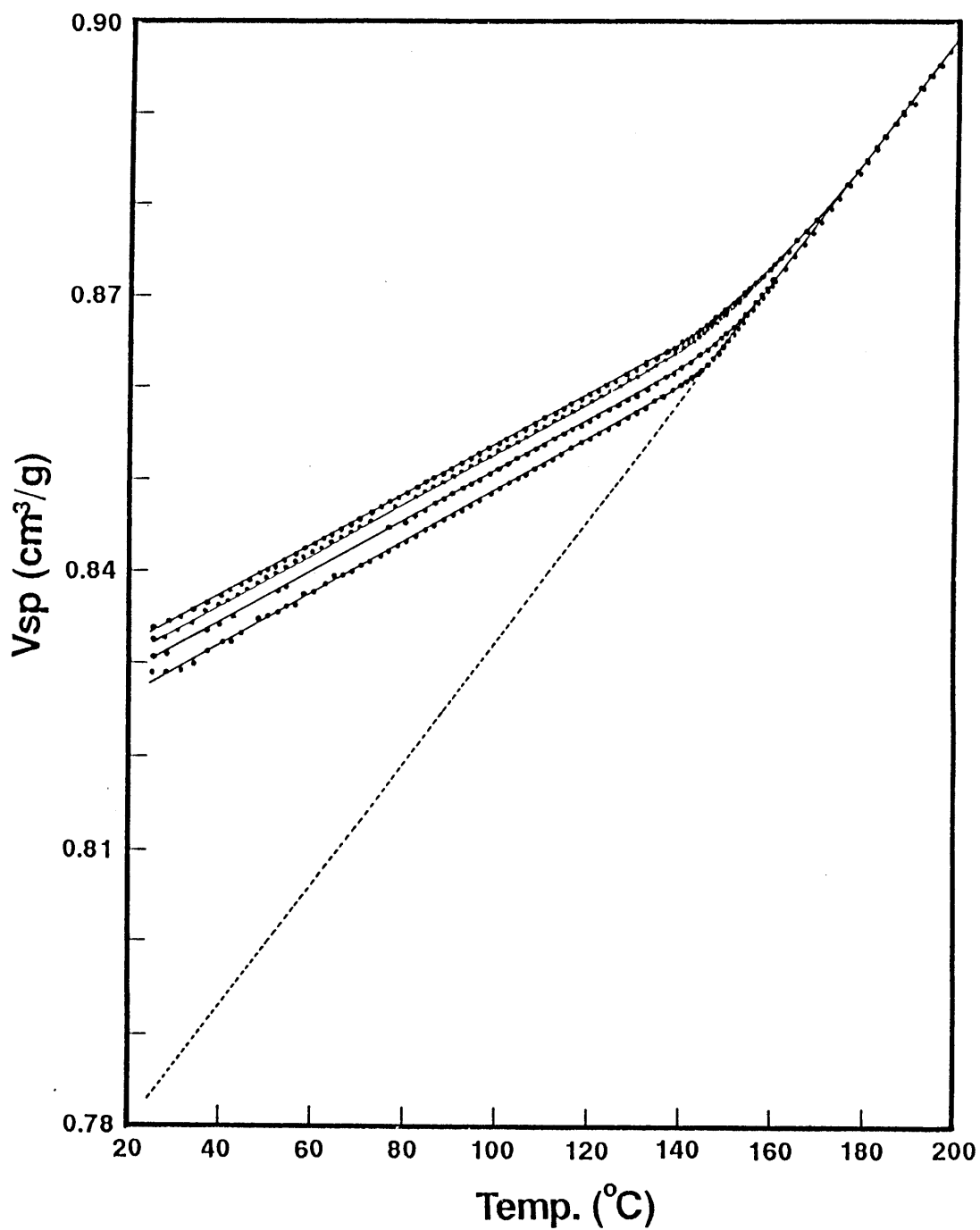


Figure 6-2 Specific volume - temperature curves of various PC films quenched from 200 ,190, and 180 $^{\circ}\text{C}$ to 0 $^{\circ}\text{C}$ and cooled slowly from 180 $^{\circ}\text{C}$, from upper.

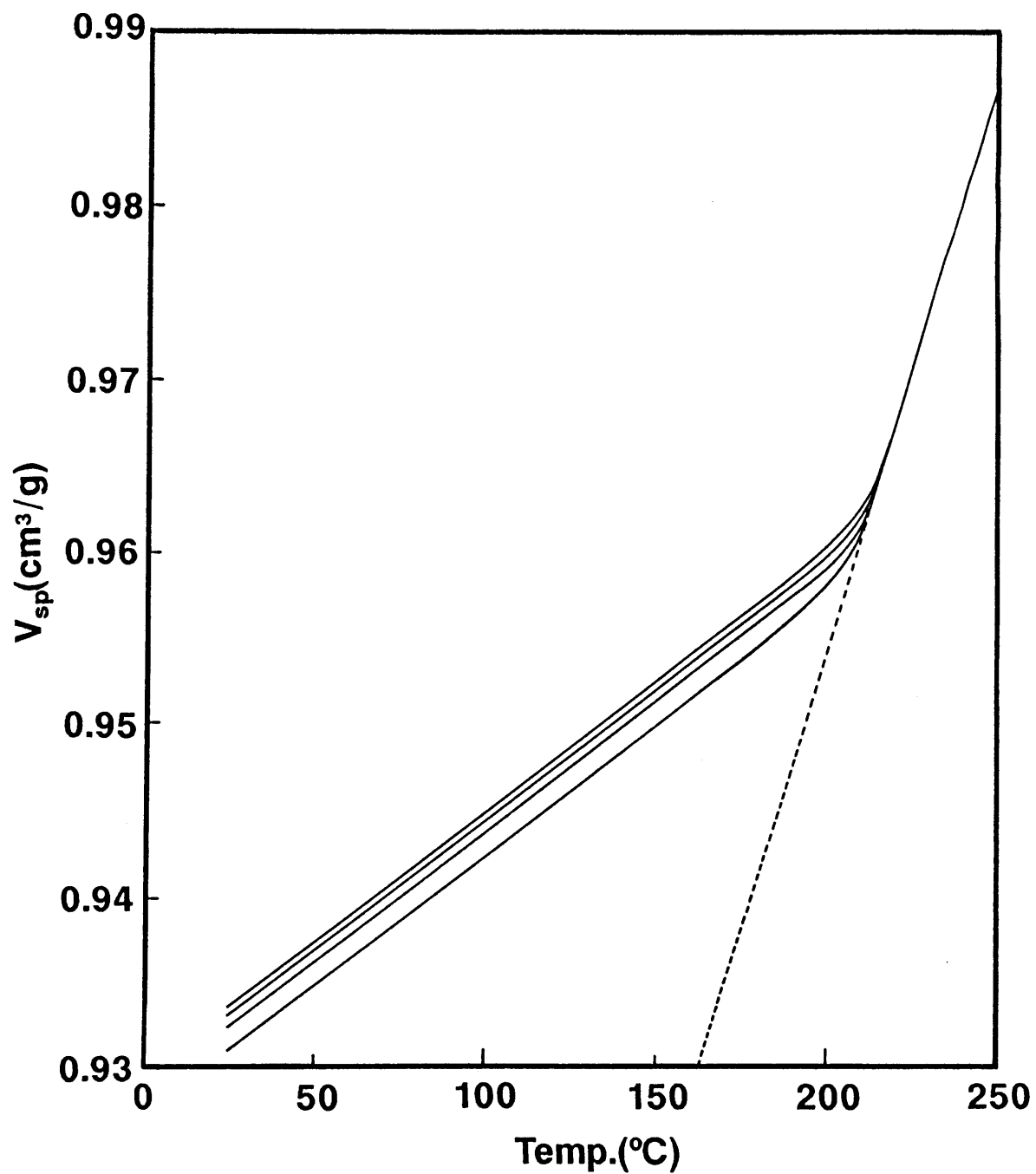


Figure 6-3 Specific volume - temperature curves of various PPO films quenched from 220, 240, and 250°C to 0°C and cooled slowly from 220°C, from upper.

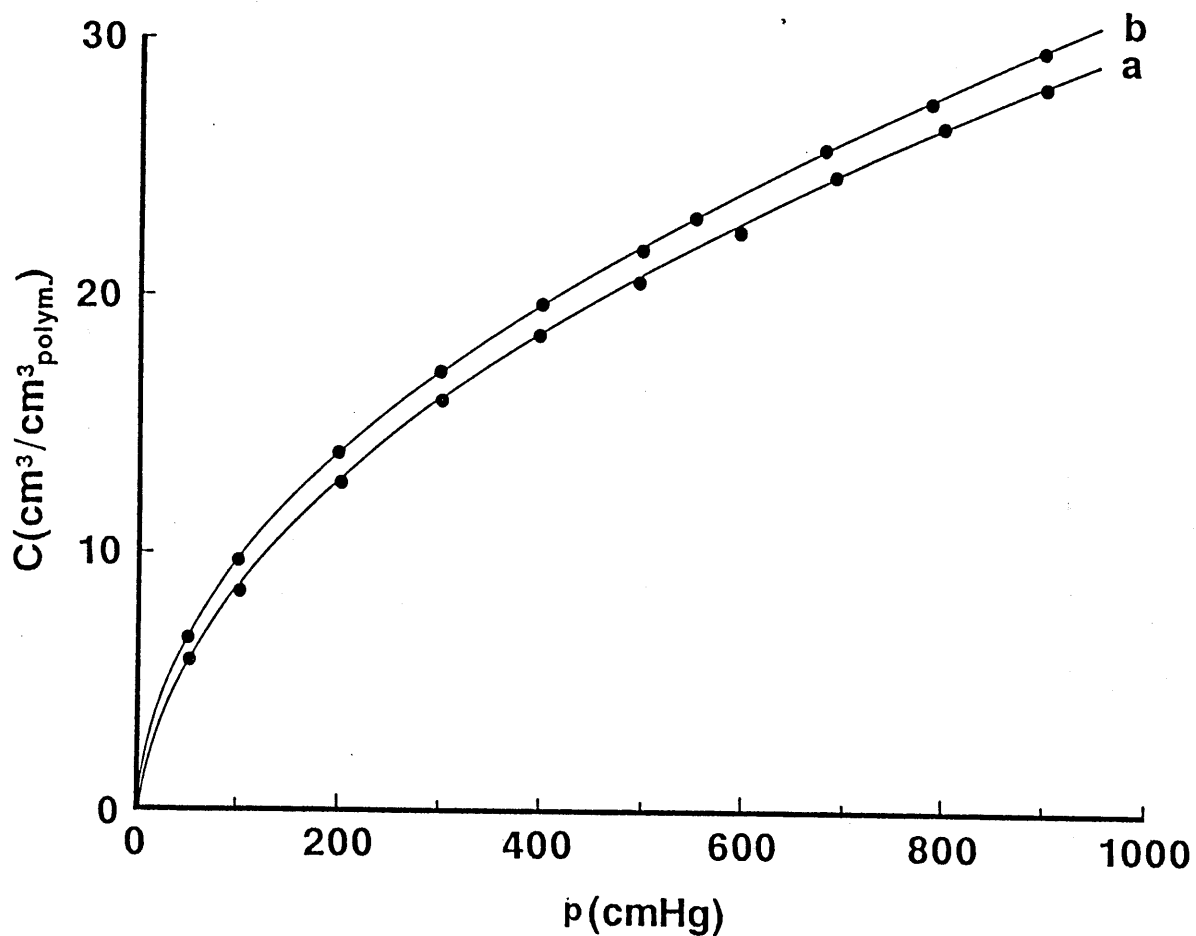


Figure 6-4 CO_2 sorption isotherms at 25°C of quenched and slowly cooled PI films; a: slowly cooled PI film and b: PI film quenched from 450°C to -196°C . The solid line corresponds to calculated curve based on eq. (1-6).

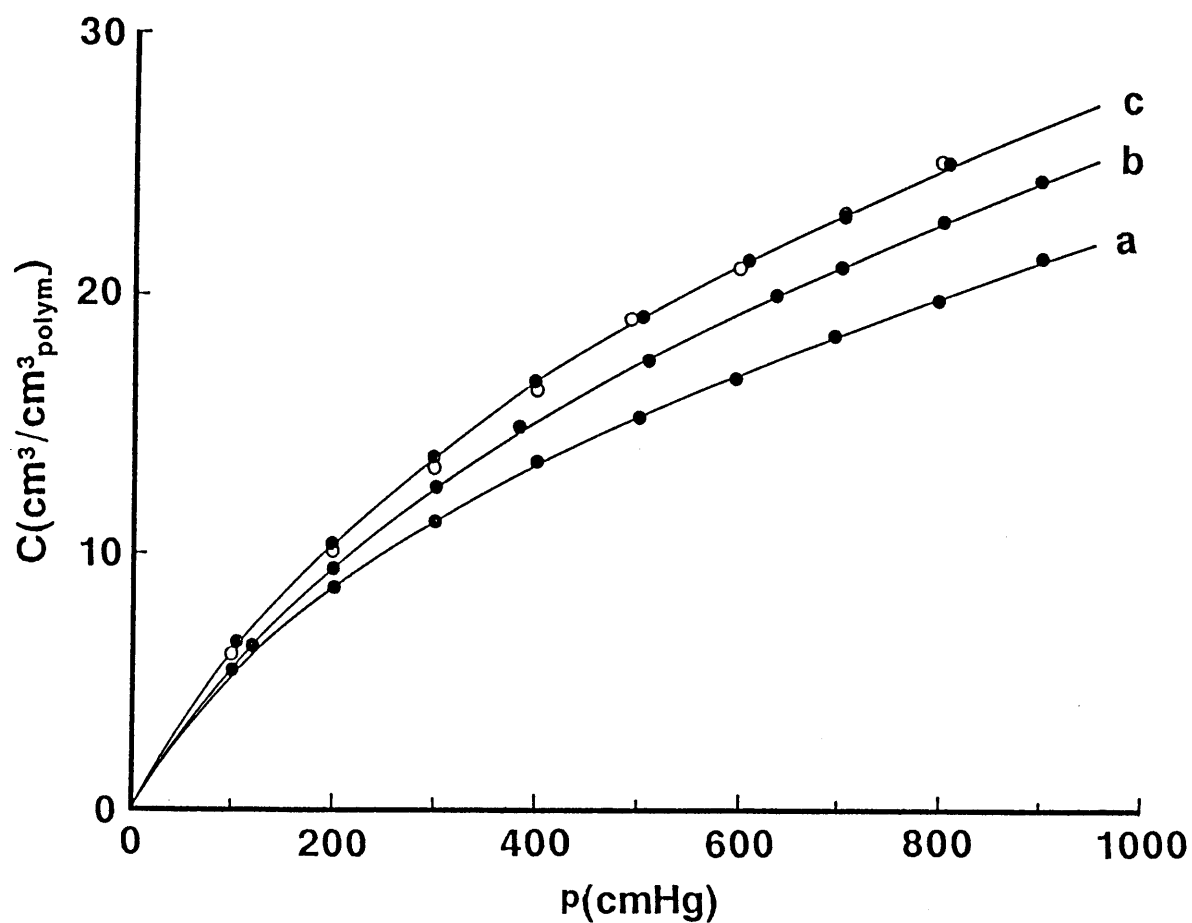


Figure 6-5 CO_2 sorption isotherms at 25°C of quenched and slowly cooled PC films; a: slowly cooled PC film, b: PC film quenched from 190°C to 0°C , and c: PC film quenched from 200°C to 0°C (●) or -94°C (○). The solid line corresponds to calculated curve based on eq. (1-6).

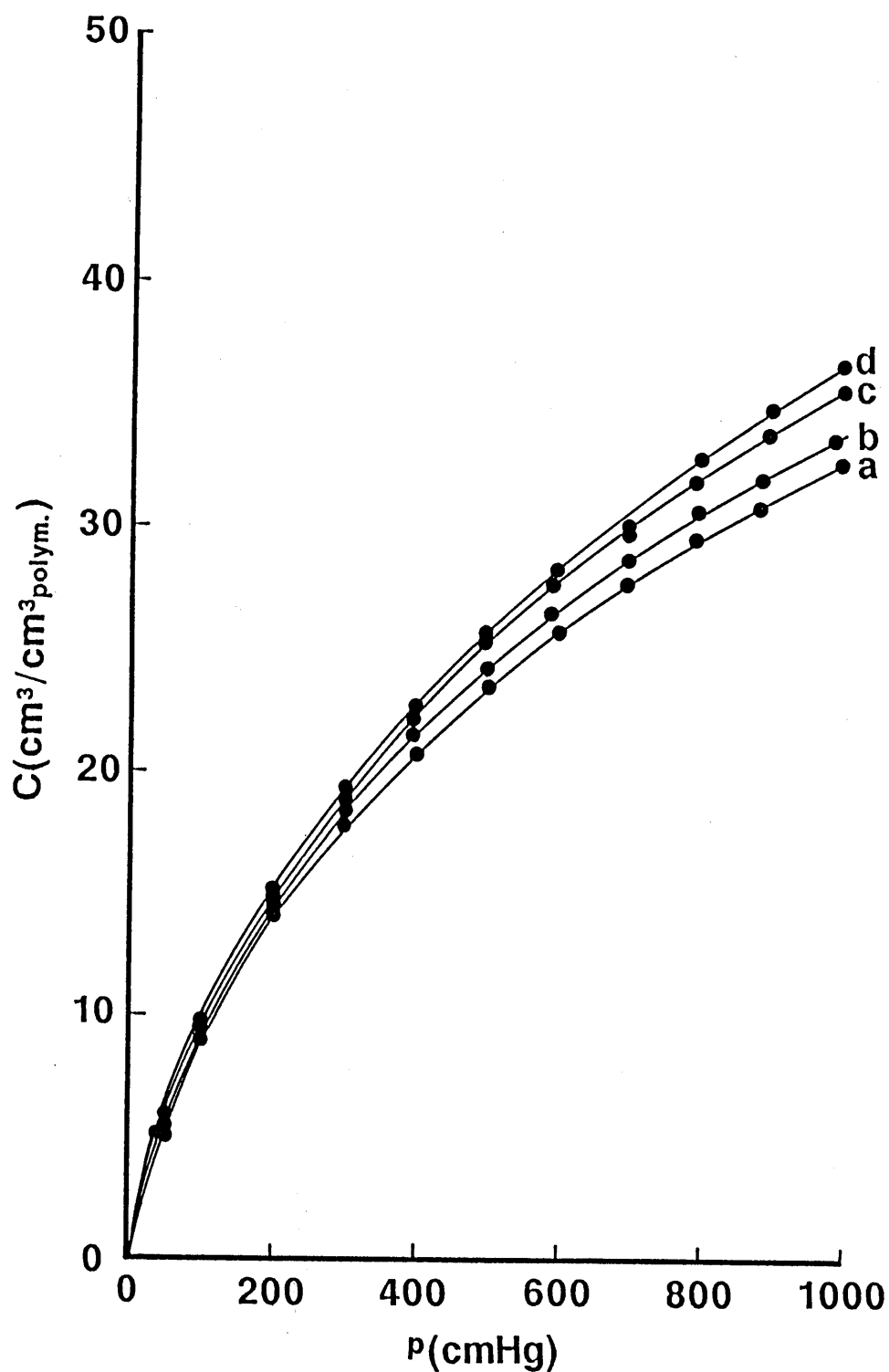


Figure 6-6 CO_2 sorption isotherms at 25°C of quenched and slowly cooled PPO films; a: slowly cooled PPO film, b: PPO film quenched from 220°C to 0°C , c: PPO film quenched from 240°C to 0°C , and d: PPO film quenched from 250°C to 0°C . The solid line corresponds to calculated curve based on eq. (1-6).

加は液体状態での保持温度が高くなるに伴い顕著となった。しかしながら、Fig. 6-4に示したように200℃から0℃への急冷と、-94℃への急冷の違いは観察されず、急冷温度の違いは到達する非平衡性に余り影響しないことが明らかになった。これはガラス化の際の急冷速度が、共に同じと見なされるからであろう。急冷処理がもたらすCO₂の溶解性の増加を二元収着パラメータの変化を通して考察する。Fig. 6-4～6-6の収着等温曲線に二元収着モデル[(1-6)式]を適応し得られた二元収着パラメータ(k_D , b , C_H')をTable 6-2に示した。急冷処理をした3種の膜とも各徐冷膜と比較して k_D , b の2つのパラメータには大きな変化が見られなかったのに対し、 C_H' は急冷処理により明らかに増加している。この C_H' の増加は液体状態での自由体積を凍結することにより、徐冷膜よりも非平衡性が助長されたためであると考えられる。PC, PP0, PIの C_H' の増加率に注目し、急冷処理の効率について検討する。PC, PP0, PIのそれぞれの徐冷膜への急冷処理の効果の違いはガラス状態での膨張係数[α_f]と、徐冷膜が有している非平衡性の違いに由来すると考えられる。徐冷PCとPIの C_H' は同等であるにもかかわらずPCの方に急冷処理の効果が顕著に見られるのは、高分子鎖の剛直性の違いにより、PCの方がPIよりも大きな α_f を有する、即ち、液体状態において高分子鎖セグメントの運動性はPCの方が高いと考えられ、この高いセグメント運動の凍結がPIよりも顕著な非平衡性の向上をもたらしたためであると考えられる。一方、同等の α_f ($\approx 6.5 \times 10^{-4}$ cm³/g deg.)を持つPCとPP0への急冷処理効果の違いは、徐冷PP0の C_H' が徐冷PCよりも大きいことが意味するように、急冷処理前においてPP0が既に高い非平衡性を有していることに起因し、急冷処理の効果が得られにくいためであろうと考えられる。従って、液体状態で高い高分子鎖セグメントの運動性を有し、かつ、第5章で述べたような緩和に伴う非平衡性の減少を抑制できる高いT_gを有するガラス状高分子膜が急冷処理の対象として有効であると考えられる。

急冷処理がもたらした C_H' の増加を膜構造変化と対応づけて考察する。 C_H' は第3章で示したように(3-7)式[$C_H' = 22414[(V_g - V_f)/V_g]/V_{CO_2}$]で表されることより温度-比容積曲線より予測することが可能である。^{4) - 6)} (3-7)式を用い C_H' を算出

Table 6-2 Dual-mode sorption and partial immobilization parameters of various glassy polymer films.

sample	$k_D \times 10^2$ ($\text{cm}^3/\text{cm}^3 \text{cmHg}$)	C_H' (cm^3/cm^3)	$b \times 10^2$ (cmHg^{-1})	$D_D \times 10^8$ (cm^2/sec)	$D_H \times 10^9$ (cm^2/sec)	F
PI(slow cooling)	1.77	14.4	0.97	0.21	0.04	0.019
PI(450°C → -196°C)	1.75	15.7	1.03	0.38	0.16	0.042
PC(slow cooling)	1.00	16.2	0.35	9.07	4.45	0.049
PC(190°C → 0°C)	1.00	22.5	0.24	9.11	5.76	0.063
PC(200°C → 0°C)	1.04	24.7	0.25	9.13	6.17	0.068
PC(200°C → -94°C)	1.06	24.9	0.24	—	—	—
PPO(slow cooling)	1.20	26.1	0.40	30.4	27.1	0.089
PPO(220°C → 0°C)	1.25	27.7	0.38	30.4	30.3	0.100
PPO(240°C → 0°C)	1.24	28.9	0.38	30.6	30.9	0.101
PPO(250°C → 0°C)	1.22	30.3	0.38	31.5	32.5	0.103

する際に必要となる V_L の値は温度-比容積曲線の液体状態での傾きをガラス状態まで外挿することにより求めた。PC, PP0の両膜に対し得られた比容積-温度曲線 (Fig. 6-2, 6-3)を用い、急冷処理条件に依存する 25°C での比容積 $[V_g]$ を(3-7)式に代入し、予測された C_H' と収着測定より得られる種々の急冷PC, PP0膜の C_H' との対応をFig. 6-7, 6-8に各々示した。PCに関しては2つの方法で得られた C_H' は良く対応し、急冷処理に伴い高められた比容積は C_H' の増加に反映し溶解性を向上させていることを裏付けている。一方、PP0に関しては(3-7)式を用いて予測された C_H' (○)は収着測定より得られる C_H' よりも大きな値を示した。両者の不一致は、Fig. 6-8に示した温度-比容積曲線の液体状態の傾きを直線外挿し得られた 25°C での V_L の値($=0.8397 \text{ cm}^3/\text{g}$)が、同じくFig. 6-3の結果に状態方程式を適応して得られた占有体積($V_0=0.8596 \text{ cm}^3/\text{g}$)よりも小さくなるためであると推測される。このことは、液体状態の傾きの外挿を広い温度領域で行う場合の注意を示唆している。実際の V_L の値は求めることができないので、 V_L の代わりに V_0 を(3-1)式に代入し得られた C_H' (●)と収着測定より得られた C_H' を比較したところ、両者の一致性は向上し、 $V_L=0.8690(\text{cm}^3/\text{g})$ とした時に両者は最も良く対応した。PCに関しては $V_L(=0.7834 \text{ cm}^3/\text{g})$ が $V_0(=0.7505 \text{ cm}^3/\text{g})$ よりも大きいので、このような補正は必要としなかった。このように、PP0の場合もPCと同様に比容積の増加と C_H' の増加は関連していると思われる。これらの結果は液体状態より急冷されたガラス状高分子膜の気体収着特性はその膜構造変化と直接対応づけて解釈されること、即ち、急冷処理により助長された非平衡性に基づく C_H' の増加の寄与により気体溶解性が向上したことを明らかにしている。

続いて、熱的安定性の優れたPIを例に取り、急冷処理がもたらす溶解性の変化を熱力学的に考察するために CO_2 収着特性の温度依存性を検討した。Fig. 6-9(a), (b)に徐冷PIと急冷PIの CO_2 収着等温曲線の温度依存性をそれぞれ示した。以前の報告^{4), 7) - 11)}と同様に両膜の CO_2 収着量は温度上昇と共に減少した。この温度依存性を二元収着パラメータより検討する。Fig. 6-9(a), (b)の各収着等温曲線に二元収着モデルを適応して得られた k_0 , b のvan't HoffプロットをFig. 6-10に示し

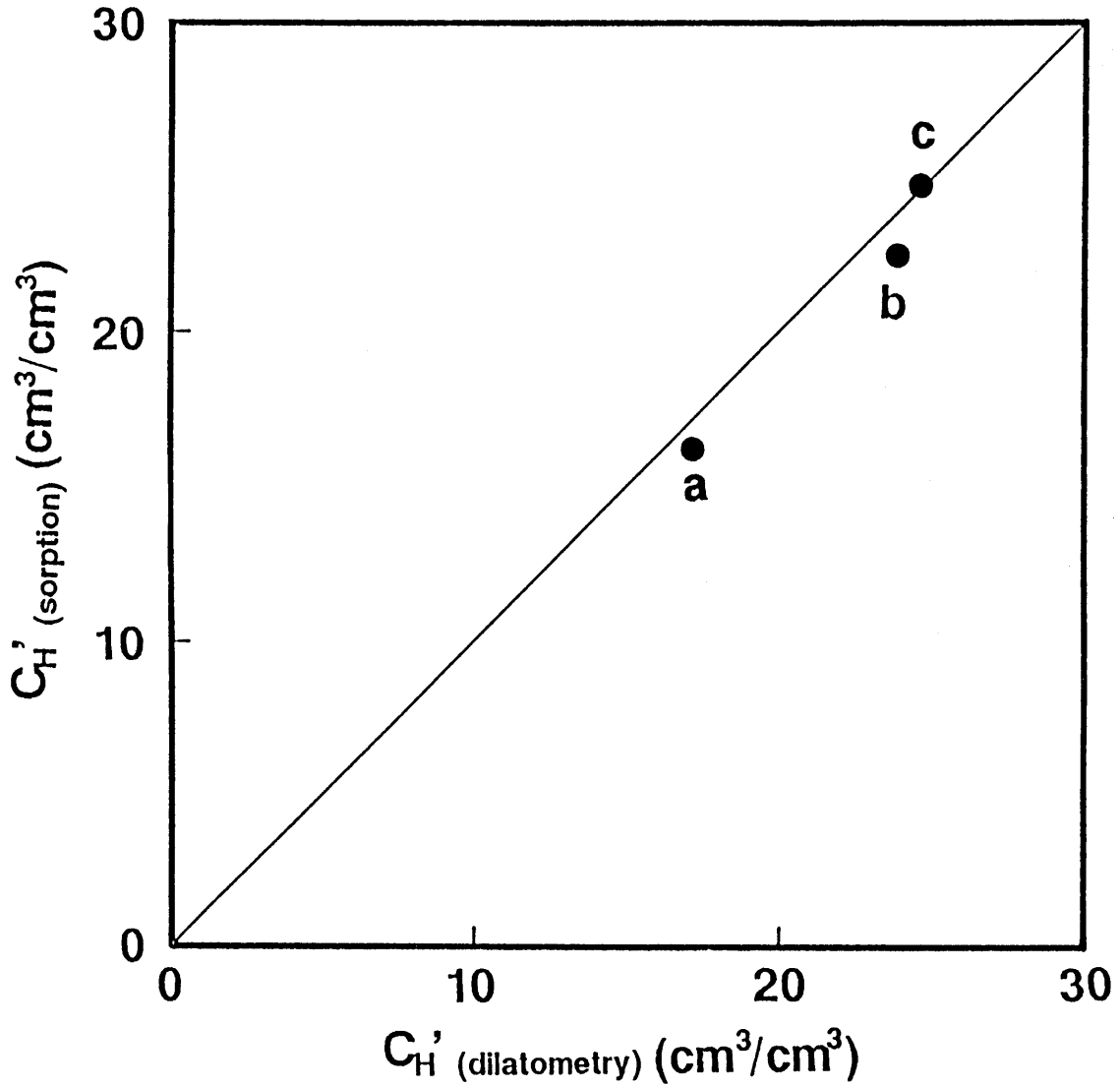


Figure 6-7 Relationship between C_H' obtained according to eq. (1-6) from sorption data and that calculated according to eq. (3-7) using Fig. 6-2; a: slowly cooled PC film, b: PC film quenched from 190°C to 0°C, and c: PC film quenched from 200°C to 0°C.

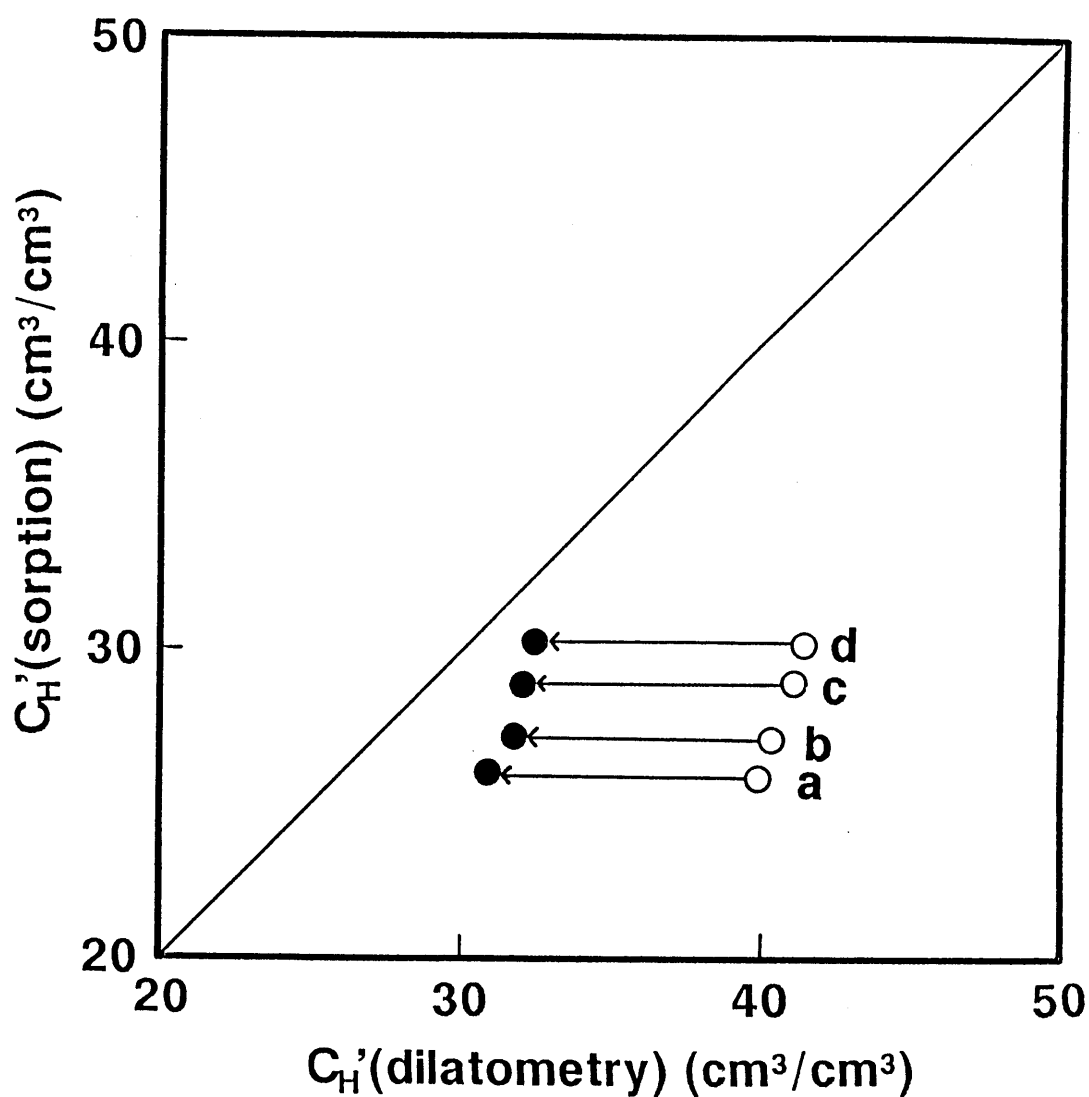


Figure 6-8 Relationship between C_H' obtained according to eq. (1-5) from sorption data and that calculated according to eq. (3-7) using Fig. 6-3 and V_t (○) or V_0 (●); a: slowly cooled PPO film, b: PPO film quenched from 220°C to 0°C, c: PPO film quenched from 240°C to 0°C, and d: PPO film quenched from 250°C to 0°C.

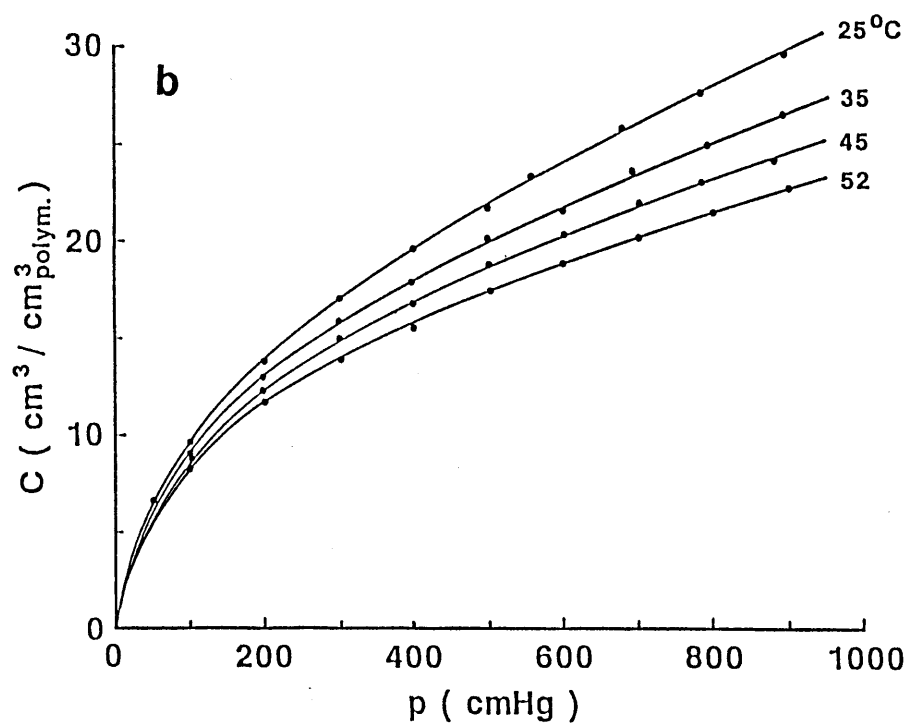
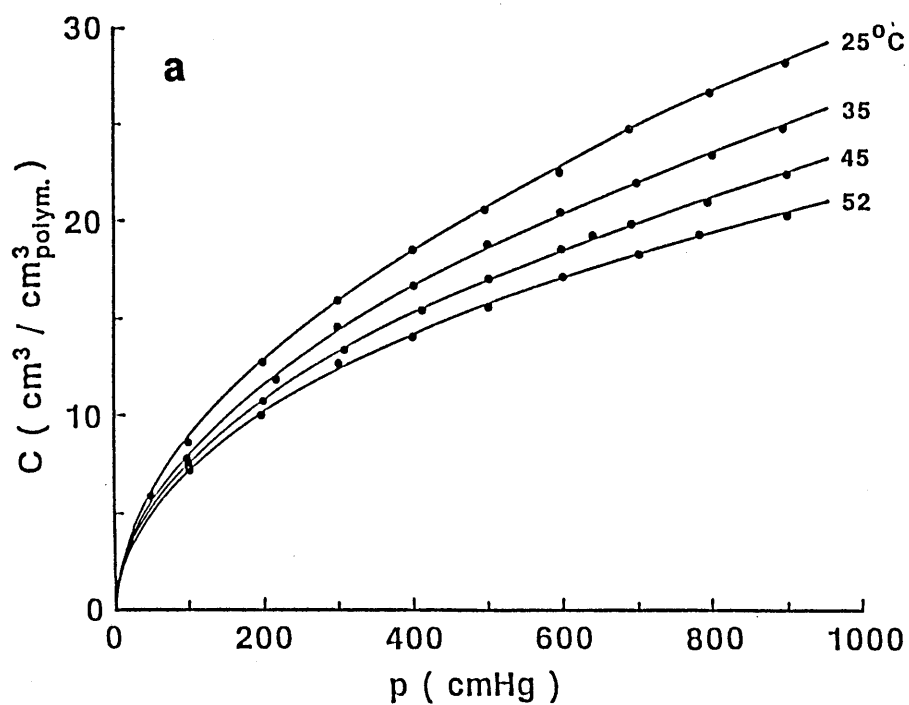


Figure 6-9 CO₂ sorption isotherms of quenched PI film(a) and slowly cooled PI film(b) at various temperatures. The solid line corresponds to calculated curve based on eq. (1-6).

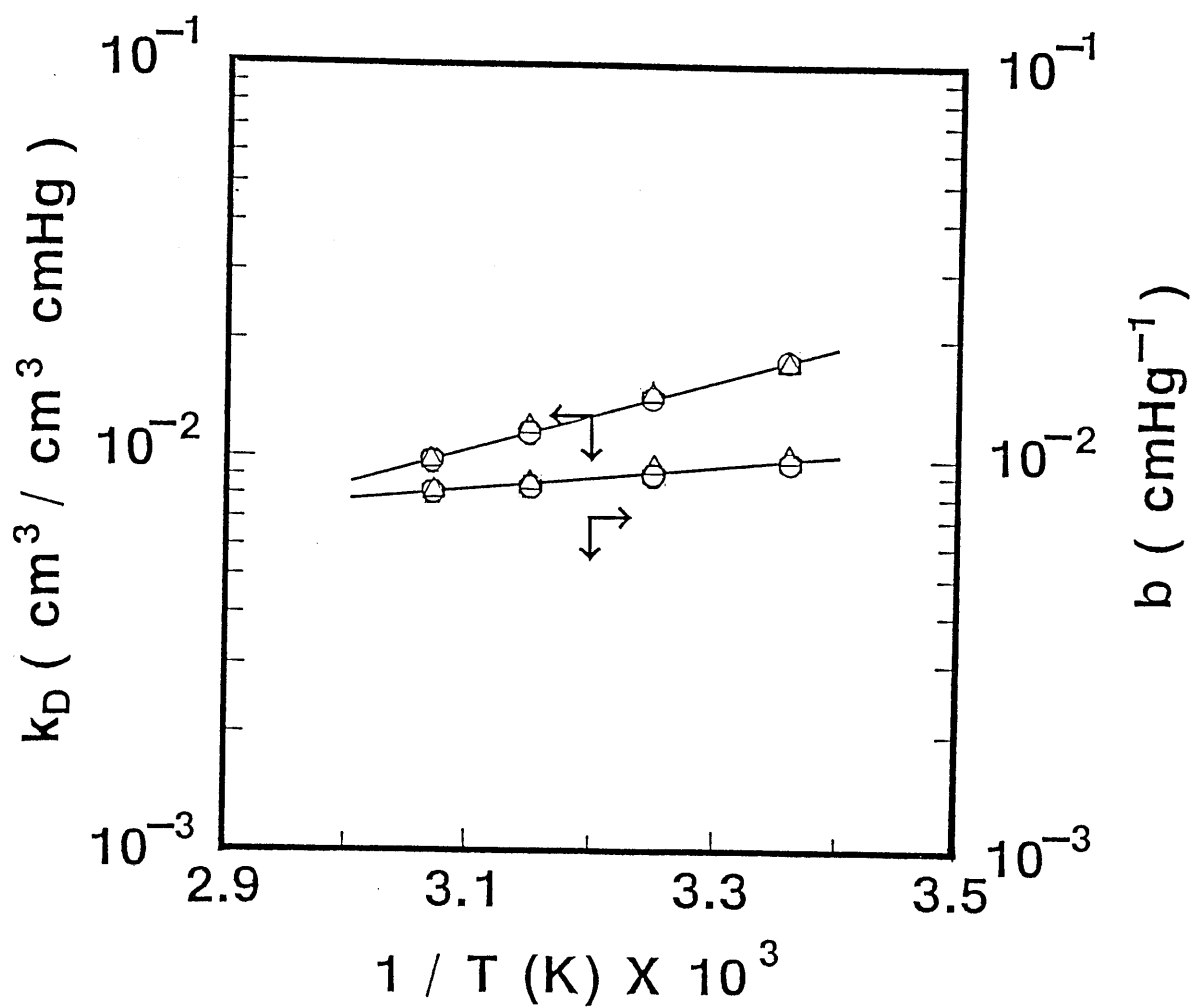


Figure 6-10 Van't Hoff plot of the dual-mode sorption parameters (k_D and b) for CO_2 of various annealed PI films; Δ : quenched PI film and \circ : slowly cooled PI film.

た。 k_D , b の温度依存性には急冷、徐冷による違いは見られず、それぞれの対数値は温度の逆数 $[1/T]$ に対し直線的に増加した。次式に基づき直線の傾きより溶解エンタルピー (ΔH) を求めた。

$$k_D = k_{D0} \exp(-\Delta H_{kD}/RT) \quad (4-1)$$

$$b = b_0 \exp(-\Delta H_b/RT) \quad (4-2)$$

得られた値はそれぞれ $\Delta H_{kD} = -16.6$ (KJ/mol), $\Delta H_b = -5.8$ (KJ/mol)であり、これらの値は他のガラス状高分子膜と比較して妥当な値であった。^{10), 11)} この結果は、 k_D , b の両パラメータは熱力学的見地からも急冷、徐冷という処理条件には依存しないことを裏付けている。一方、徐冷、急冷PI膜の C_H' に関しては(3-8)式に基づき、温度の関数としてFig. 6-11に示した。両膜の C_H' は(3-8)式が意味するように温度上昇と共に直線的に減少した。 $C_H' = 0$ となる温度は両膜とも約440℃であり、DSC測定より得られた値と概略一致した。

6-3-3 液体状態から急冷されたガラス状高分子膜の気体透過特性

非平衡性の変化が気体透過・拡散性に与える効果を明らかにするために、急冷処理条件の異なる種々の非平衡性を有するPC, PP0, PIの気体透過特性について検討する。

Fig. 6-12(A)～6-14(A)に種々の液体状態より急冷した3種のガラス状高分子膜(PC, PP0, PI)の25℃におけるCO₂透過係数の圧力依存性を、そしてFig. 6-13(B)～6-15(B)に、各々の透過係数を部分不動化モデル[(1-7)式]に基づき $(1+bp)^{-1}$ の関数として各々示した。図から明らかなように、急冷処理により透過係数は増加し、この増加は液体状態での保持温度が高くなるに伴い顕著になっている。各圧力での透過係数の増加を見てみると高圧側よりも低圧側で顕著となっている。このような透過挙動の変化はLangmuirモードでの溶解・拡散の変化に帰せられると考えられる。そこで、部分不動化モデルに基づき、HenryモードとLangmuirモードの拡散係数 $[D_D, D_H]$ をFig. 6-12(B)～6-14(B)の切片($p=0$)及び直線の傾きより算出しTable 6-2に2つの拡散係数の比 $F(=D_H/D_D)$ と共に示した。 D_D, D_H の急冷

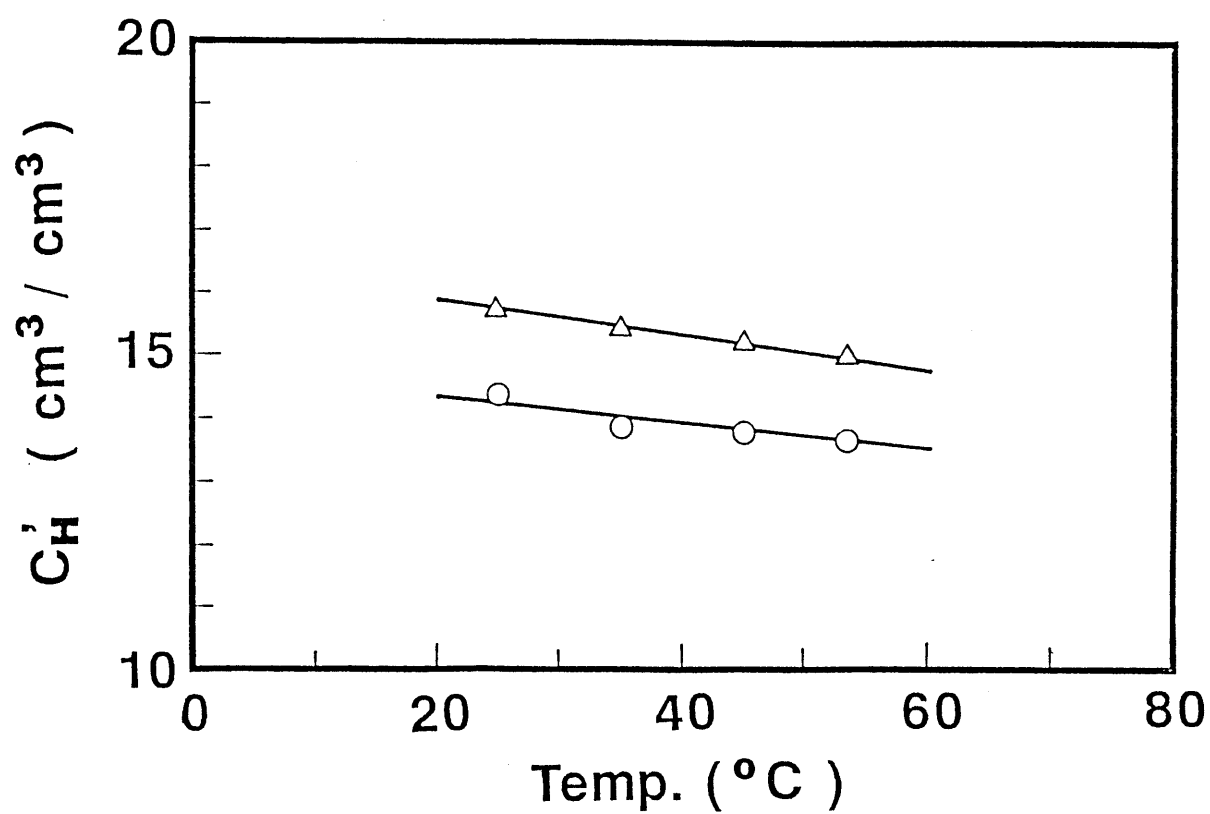


Figure 6-11 Temperature dependence of Langmuir sorption capacity, C_H' , for CO_2 of various annealed PI films; \triangle : quenched PI film and \circ : slowly cooled PI film.

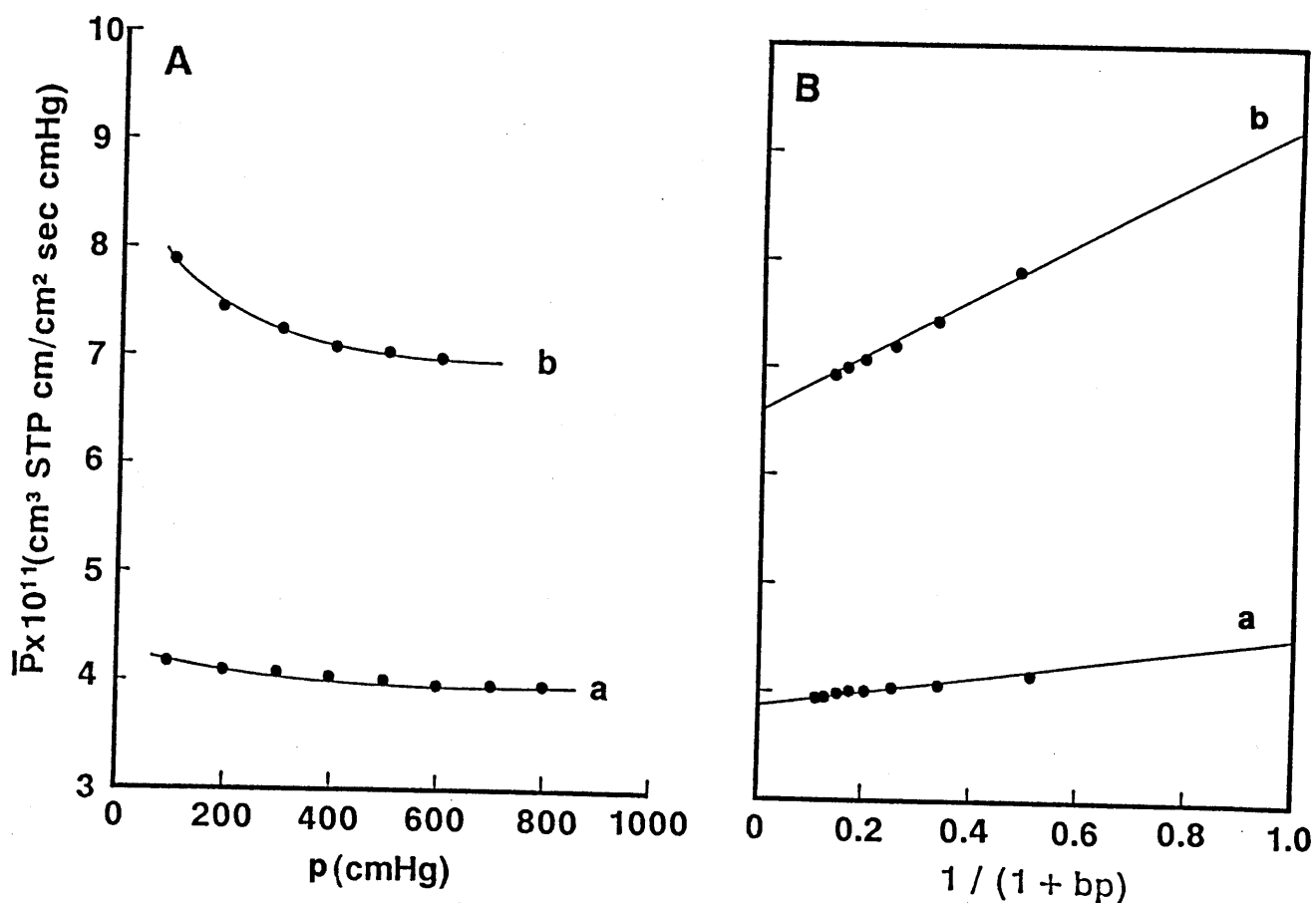


Figure 6-12 (A) Pressure dependence of CO₂ permeability coefficient of quenched and slowly cooled PI films. (B) CO₂ permeability coefficient plotted in accordance with the partial immobilization model [eq.(1-7)]; a: slowly cooled PI film and b: PI film quenched from 450°C to -196°C.

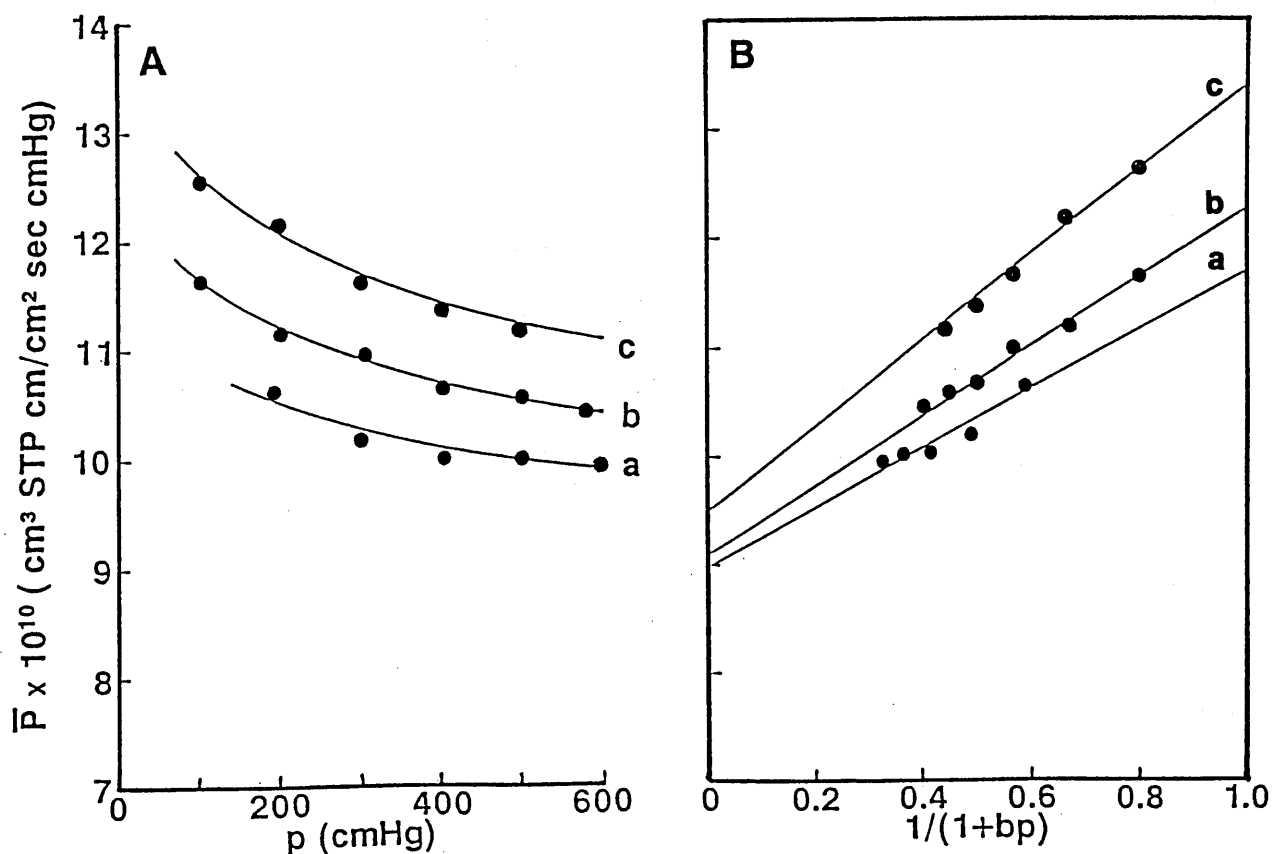


Figure 6-13 (A) Pressure dependence of CO₂ permeability coefficient of quenched and slowly cooled PC films. (B) CO₂ permeability coefficient plotted in accordance with the partial immobilization model [eq.(1-7)]; a: slowly cooled PC film, b: PC film quenched from 190°C to 0°C, and c: PC film quenched from 200°C to 0°C.

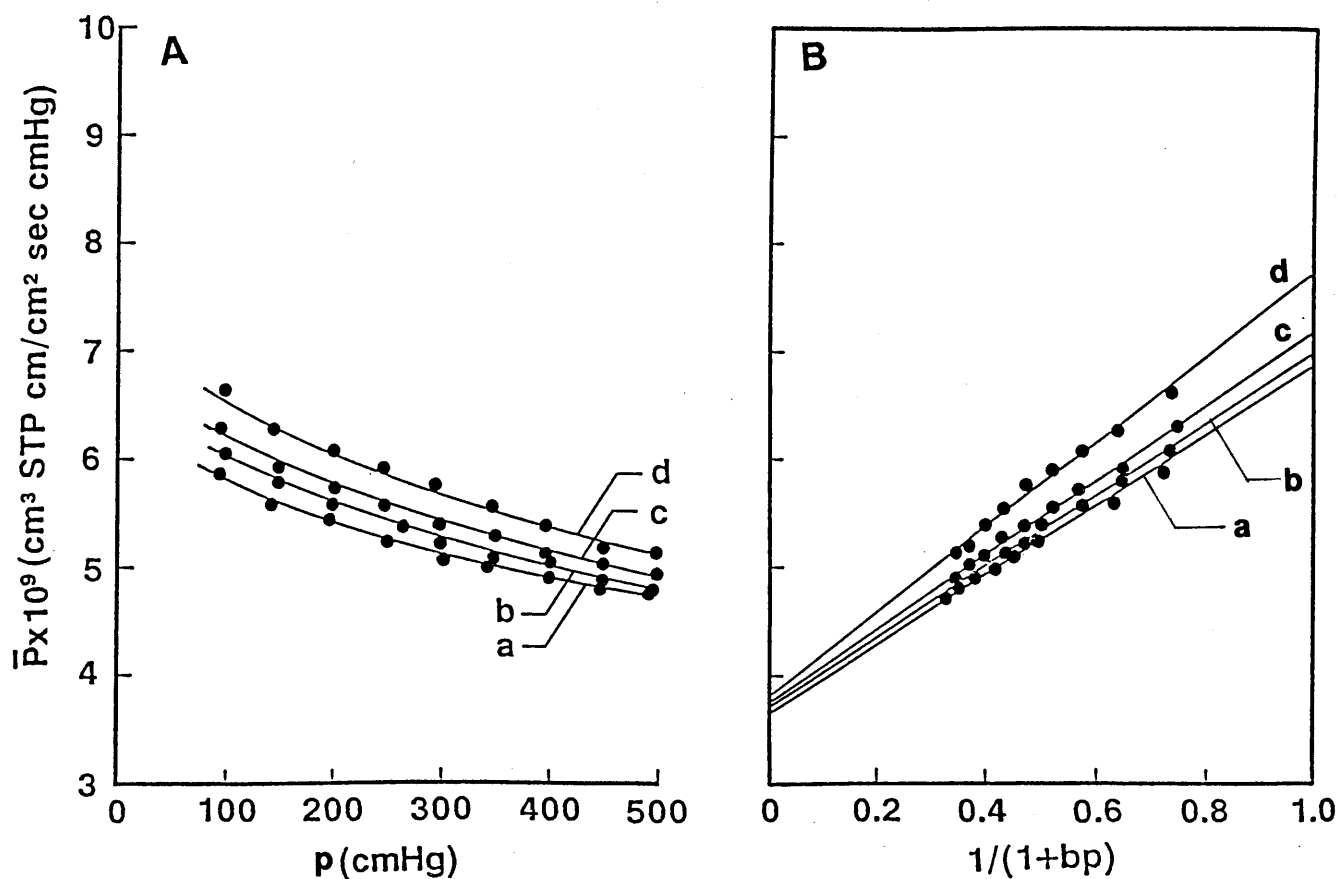


Figure 6-14 (A) Pressure dependence of CO₂ permeability coefficient of quenched and slowly cooled PPO films. (B) CO₂ permeability coefficient plotted in accordance with the partial immobilization model [eq. (1-7)]; a: slowly cooled PPO film, b: PPO film quenched from 220°C to 0°C, c: PPO film quenched from 240°C to 0°C, and d: PPO film quenched from 250°C to 0°C.

処理に基づく変化を比較すると D_D よりも D_H の方がその増加率は顕著である。このことは F の増加が意味するようにLangmuir収着した分子が急冷処理によって高められた非平衡性に付随して動き易くなっていることを示唆している。 D_D にも非平衡性の向上の効果が表れているが、その寄与は D_H 程顕著ではなかった。従って、低圧側で見られた透過係数の顕著な増加は、急冷処理による非平衡性の増加がLangmuirモードでの溶解・拡散の向上に大きく寄与していることより説明される。急冷処理が拡散性に与える効果は対象となるガラス状高分子膜にも依存する。PC、PP0の拡散性には急冷処理による非平衡性の増加の影響は余り反映されておらず、特に D_D は僅かしか増加しなかった。このことは処理前においても拡散性が高く非平衡性の増加の寄与が反映されにくいためであろうと考えられる。一方、PIに関しては処理前の拡散性が低いことより C_H' の増加、即ち非平衡性の向上を顕著に反映し D_D 、 D_H はPC、PP0よりも顕著に増加したと考えられる。

急冷により生じた膜構造と拡散性との関連を明らかにするために、徐冷・急冷PIの見掛けの活性化エネルギーについて検討する。拡散の活性化エネルギーは高分子鎖間隙のモルフォロジー、即ちペネトラントが高分子鎖間隙を移動する際の容易さを表す尺度である。そこで、Fig. 6-15に徐冷PI、急冷PIの D_D 、 D_H の温度依存性をArrheniusプロットにより示した。拡散の活性化エネルギー $[E_D]$ を用いることにより拡散係数の温度依存性は次式で表される。

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (4-3)$$

Table 6-3に(4-3)式に基づき算出された徐冷PI、急冷PIに対する D_D 、 D_H の見掛けの活性化エネルギーを示した。

Table 6-3 Activation energy of D_D and D_H for slowly cooled and quenched PI films.

sample	E_{DD} (kJ/mol)	E_{DH} (kJ/mol)
PI(slow cooling)	20.8	41.0
PI(450°C → -196°C)	13.6	26.9

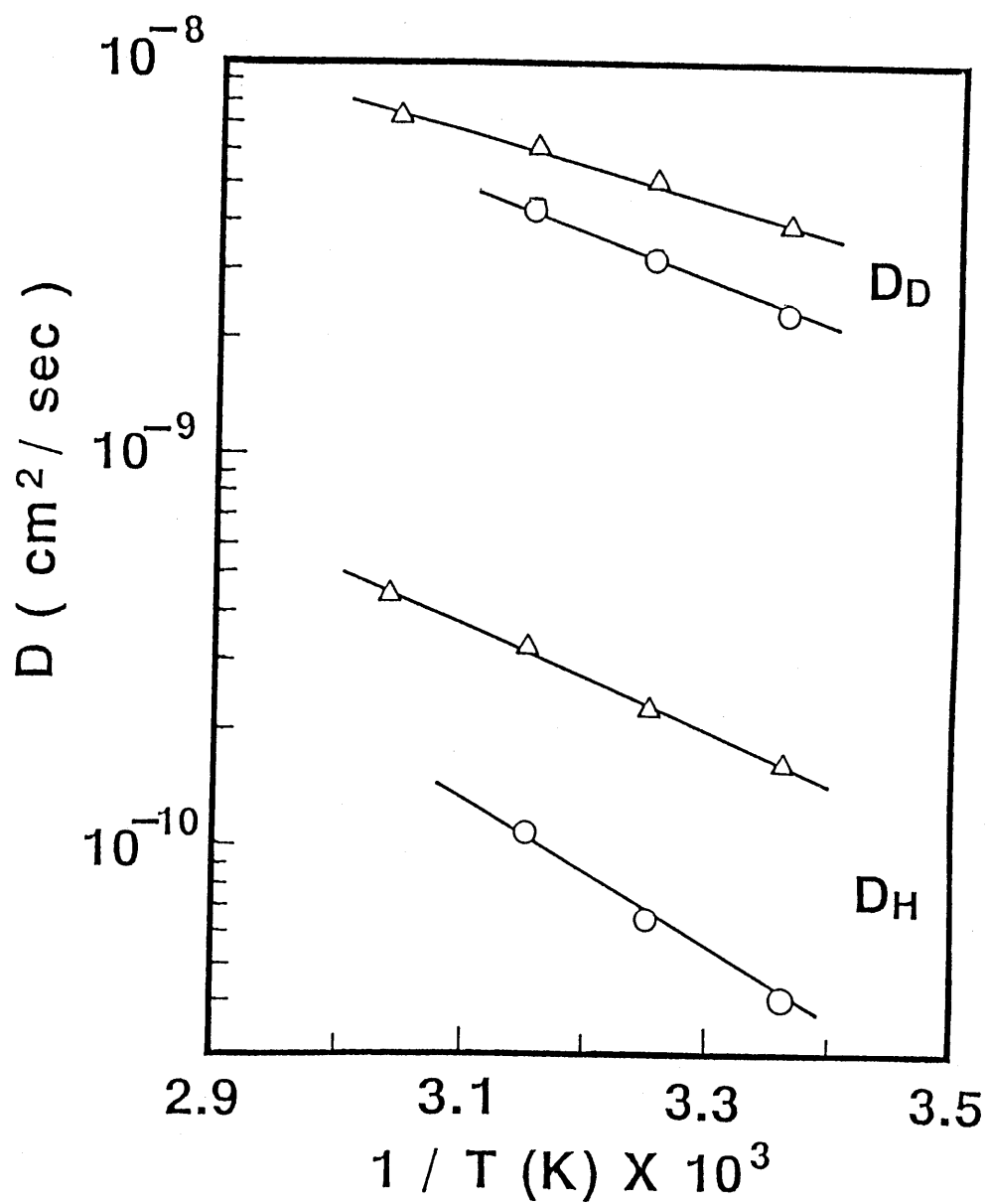


Figure 6-15 Arrhenius plots of diffusion coefficients of Henry- and Langmuir-mode for CO_2 of PI films; Δ : quenched PI film and \circ : slowly cooled PI film.

急冷PIの D_D と D_H の見掛けの活性化エネルギーは徐冷PI膜のそれよりも小さくなり、急冷により生じた非平衡性の高い疎な膜構造を反映しHenry収着、及びLangmuir収着した CO_2 分子の拡散が共に容易になっていることを示唆している。

6-3-4 液体状態から急冷されたガラス状高分子膜の分離特性

非平衡性の向上が気体分離特性に与える効果を明らかにするために、液体状態からの急冷により非平衡性を高めた膜構造と気体分離性との関連について考察する。

Fig. 6-16に急冷処理前後のPI膜の O_2 透過係数と O_2 と N_2 の分離性との関係を示す。図中の破線は温度変化に伴う O_2 透過係数の変化と分離性の関係を、実線は急冷処理に伴う同様の関係を示している。図から明らかなように、温度上昇に伴う O_2 透過係数の増加は分離性の顕著な減少をもたらしているのに対し、急冷処理がもたらす O_2 透過係数の増加は先の場合と比較して分離性の減少は抑制されている。この結果は次のように解釈される。温度上昇による透過性の増加は溶解性の減少と拡散性の増加の総和の結果であるのに対し、急冷処理による透過性の増加は溶解性と拡散性の両方の増加によりもたらされている。各々の手段で同じ透過係数を得る場合、急冷処理による拡散性の増加の割合は温度上昇による拡散性の増加と比較して少なくてすむと考えられる。従って、5-3-3節で述べたように溶解性の変化は分離性にほとんど寄与しないということを考慮すれば、急冷処理による選択透過性の向上は拡散性の増加がもたらす分離性の減少を抑制した結果であると言える。他のガラス状高分子膜についても同様に検討し、それぞれの徐冷膜と比較してTable 6-4に示した。PIの場合と同様に、種々のガラス状高分子膜に関しても、急冷処理が O_2 透過性の向上をもたらす一方で分離性の減少が抑制されていることを示している。この結果は分離性の減少を抑制しガラス状高分子膜の気体透過性を向上させる点で非常に興味深い結果である。

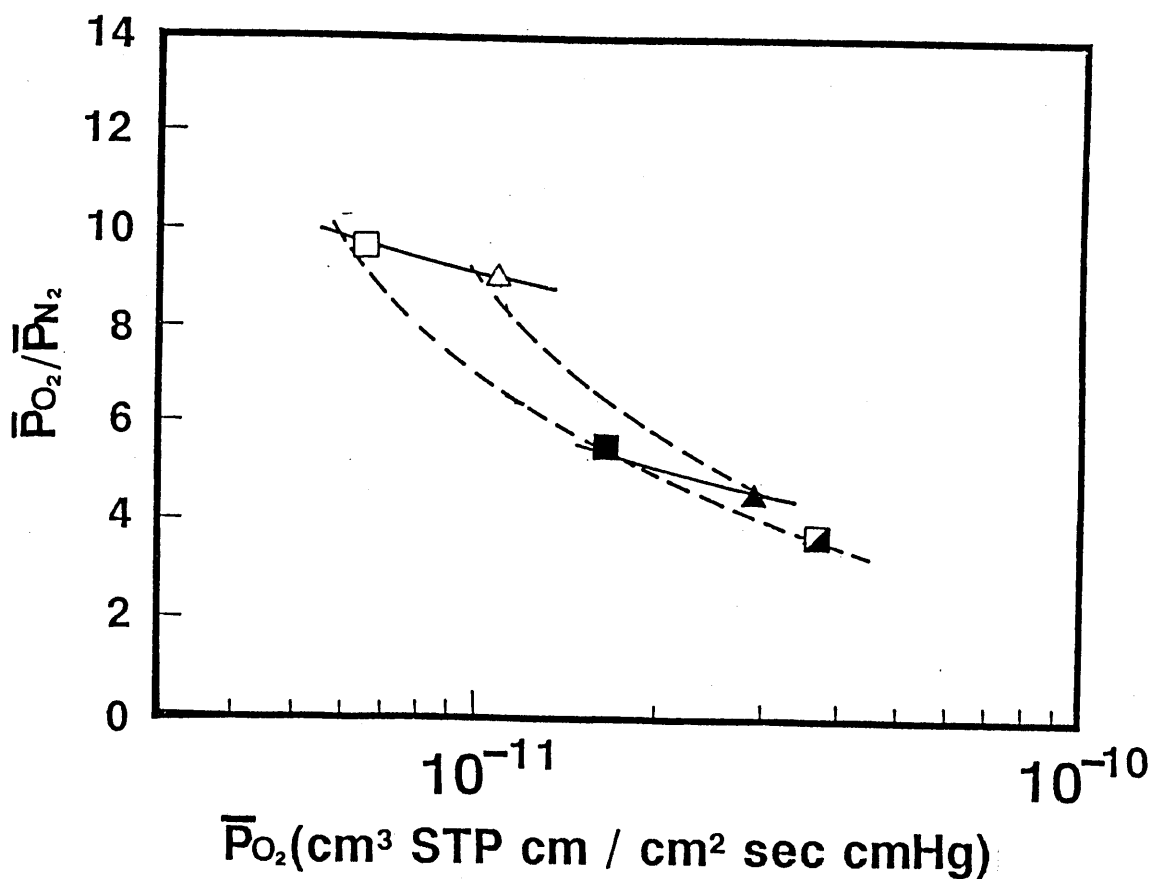


Figure 6-16 Relationship between O_2 permeability coefficient and selectivity of O_2 to N_2 ; Δ : quenched PI ($25^\circ C$), \blacktriangle : quenched PI ($50^\circ C$), \square : as recieved PI ($25^\circ C$), \blacksquare : as recieved PI ($50^\circ C$), and \blacksquare : as recieved PI ($80^\circ C$). The broken lines show the temperature dependence and the solid lines show the effect of quenching.

Table 6-4 Selectivity of O₂ to N₂ for various quenched glassy polymer films.

Sample	$\bar{P}_{O_2} \times 10^{10}$	$\bar{P}_{N_2} \times 10^{10}$	α
PI(slow cooling)	0.066	0.007	9.4
PI(450°C → -196°C)	0.108	0.012	9.0
PC(slow cooling)	1.98	0.36	5.5
PC(200°C → 0°C)	2.12	0.41	5.2
PPO(slow cooling)	10.1	2.02	5.0
PPO(250°C → 0°C)	13.5	2.97	4.5

\bar{P} : cm³ STP cm / cm² sec cmHg

6-4 結言

この章では高分子膜を液体状態より急冷処理することにより助長された非平衡性を有するガラス状高分子膜の気体輸送特性を検討した。液体状態からの急冷処理によりガラス状高分子膜の非平衡性が助長されたことがディラトメータ測定より確認された。この非平衡性の増加はLangmuirサイトの飽和定数 C_H' の増加に直接反映し、気体溶解性を高めることが判明した。同様に、ガラス状高分子膜の気体透過性も液体状態からの急冷処理により向上した。この透過性の増加は液体状態での自由体積を凍結保持することで得た非平衡性の高い膜構造がLangmuirモードでの気体の溶解性を高め、かつ気体の拡散性の向上に有効に寄与していることに起因する。そして、この拡散性の増加はHenryモード $[D_D]$ よりもLangmuirモード $[D_H]$ において顕著に現れた。

以上のように、急冷処理によりもたらされた非平衡性が気体輸送特性に与える寄与を二元収着・部分不動化モデルにより記述できることより、これらのモデルが本章のガラス状高分子膜の気体輸送挙動を定量化した。又、ガラス状高分子膜の非平衡性の増加は気体分離性の改善にも有効に寄与し、分離性の減少を抑制し気体透過性を高めるべくガラス状高分子膜の選択透過性を改善する上での一つの

指針が明らかにされた。

REFERENCES

1. T. Masuda, E. Isobe, and T. Higashimura, J. Am. Chem. Soc., 105, 7473 (1983).
2. K. Takada, H. Matsuya, T. Masuda, and T. Higashimura, J. Appl. Polym. Sci., 30, 1605 (1985).
3. 仲川 勤, 高分子, 37, 832 (1988).
4. W. J. Koros and D. R. Paul, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 16, 1947 (1978).
5. P. Masi, D. R. Paul, and J. W. Barlow, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 20, 15 (1982).
6. M. B. Moe, W. J. Koros, and D. R. Paul, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 26, 1931 (1988).
7. W. J. Koros and D. R. Paul, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 16, 2127 (1978).
8. W. J. Koros and D. R. Paul, Polym. Eng. Sci., 20, 14 (1980).
9. K. Toi, Y. Maeda, and T. Tokuda, J. Membrane Sci., 13, 15 (1983).
10. R. M. Felder, C. J. Patton, and W. J. Koros, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 19, 1895 (1981).
11. K. Okamoto, K. Tanaka, H. Kita, A. Nakamura, and Y. Kusuki, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 27, 1221 (1989).

第7章 ガラス状高分子膜の気体輸送特性への圧履歴の影響

7-1 緒言

高分子に収着した蒸気や液体が高分子の可塑剤として働き高分子の T_g を減少させることは良く知られている。^{1) - 4)} 一方、Assink⁵⁾により500-2000気圧のArがシリコンゴムへ収着することにより可塑化を呈するとの報告もあるが、一般には臨界温度の低い気体の収着によっては、その低い溶解レベルのために高分子を可塑化させることはできないとされている。しかしながら、高い臨界温度を有する CO_2 のような凝集性の気体は高分子への高い溶解性のために高分子を可塑化させることが確認されている。この可塑化の直接的な確認として CO_2 の収着に伴うガラス状高分子膜の T_g の低下を観察した若干の報告がある。Wonders⁶⁾は熱分析を通して6.8気圧下での CO_2 の収着によるポリカーボネートの T_g の低下を、Wongら⁷⁾は力学的緩和挙動よりポリスチレンへの CO_2 の収着に伴う T_g の低下を、そしてChiouら⁸⁾は25気圧までの圧力範囲で種々のガラス状高分子への CO_2 の収着がもたらす可塑化をDSC測定により観察される T_g の低下より確認している。このような CO_2 の収着がもたらす高分子の可塑化現象は間接的ではあるが CO_2 の輸送挙動の変化を通して観察されている。Flemingら^{9) - 11)}はポリカーボネートの CO_2 の収・脱着過程に可塑化に基づくヒステリシスが生ずることを、又、Chiouら¹²⁾はポリフッ化ビニリデン/ポリメチルメタクリレートブレンド系に対する CO_2 収着・透過挙動に可塑化現象に基づく特異的な変化が見られることを各々報告している。更に、神谷ら^{13) - 16)}はガラス状高分子膜の CO_2 収着等温曲線が低圧側においては二元収着モデルに基づく曲線を呈するが、ある CO_2 圧力以上では原点を通るHenry則のみに従う収着挙動に転移すること解析している。これより先にPaulら^{17) - 20)}はガラス状高分子膜を CO_2 の高圧下にさらした前後の収着挙動に違いが見られることを示しているが、その詳細については明確にされていない。

本章ではガラス状高分子膜に収着した CO_2 がもたらす可塑化を利用し、可塑化

状態にある高分子構造を凍結保持することで得られるガラス状高分子膜の非平衡性と気体輸送特性との関連を明らかにすると共に、ガラス状高分子膜の気体透過性を向上させる物理的手法の有効性について検討する。

7-2 実験方法

7-2-1 試料調製

基準試料としてPP0に関しては6-2-1節で述べた徐冷膜を、種々のイミド化率を有するPAAとPIに関しては4-2-1節で述べた方法により調製された膜をそれぞれ用いた。これら基準となる試料を次の手順に従いCO₂により処理した。高压容器であるオートクレーブ中に試料膜を入れ、25℃において任意の圧力をかける。試料膜がその圧力における平衡収着量に達するように24時間放置する。その後、試料膜へのCO₂の収着がもたらす可塑化効果をできるだけ凍結保持するために、オートクレーブごと液体窒素に入れ冷却し減圧する。この一連の処理により調製された膜を圧処理膜として以後取り扱う。

7-2-2 測定方法

DSC測定

測定に用いたDSC装置の概要は2-2-2節に述べた。CO₂の高压下のDSCサンプリングはFig. 7-1に従う。

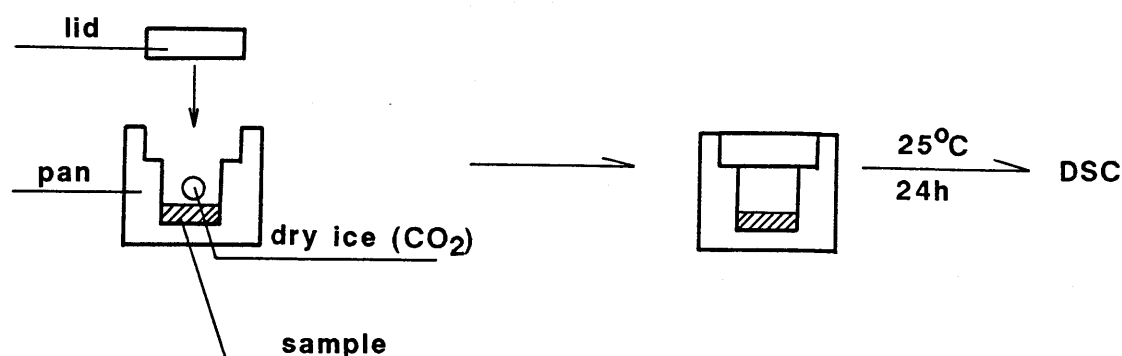


Figure 7-1 DSC sampling at high CO₂ pressure.

密閉が可能な耐圧用のDSCパン(P/N560-002 AL15-CAPSULE)を用い、充分乾燥された徐冷試料をドライアイス(CO₂)と共にDSCパン内に入れ速やかに蓋をしてパン内を密閉し、試料にCO₂が平衡収着するまで25℃で約24時間放置する。その後、-60℃に冷却されたDSCのセル内にDSCパンをセットし-50℃から昇温速度15℃・min⁻¹で測定する。DSCパン内のCO₂の圧力はドライアイスの量によって調節し、その圧力は次式に示すvan der Waalsの式により決定した。

$$p = \frac{n R T}{V - nb} - \frac{a n^2}{V^2} \quad (7-1)$$

今回の研究において、Vは試料の体積を除いたDSCパン中の体積、nはDSCパン中のドライアイス(CO₂)のモル数、Tは試料膜にCO₂を収着させた温度(T= 25℃)、aとbはvan der Waals定数であり、各々3.61(atm・ℓ²・mol⁻²)、0.043(ℓ・mol⁻¹)、そして、Rは気体定数である。

収着測定

収着測定装置、及び測定方法は2-2-2節に従った。

透過測定

透過測定装置、及び測定方法は2-2-2節に従った。

7-3 結果と考察

7-3-1 二酸化炭素の高圧下におけるガラス状高分子膜の

キャラクタリゼーション

CO₂によるガラス状高分子膜の可塑化をT_gの低下より考察する。Fig. 7-2にPP0を例に取り大気圧下(A)とCO₂の60気圧下(B)でのDSCサーモグラムを示した。PP0のT_gは60気圧のCO₂にさらすことにより約219℃から約-7℃へと低下した。このT_gの低下はPP0が60気圧下で収着したCO₂により可塑化されていることを示している。

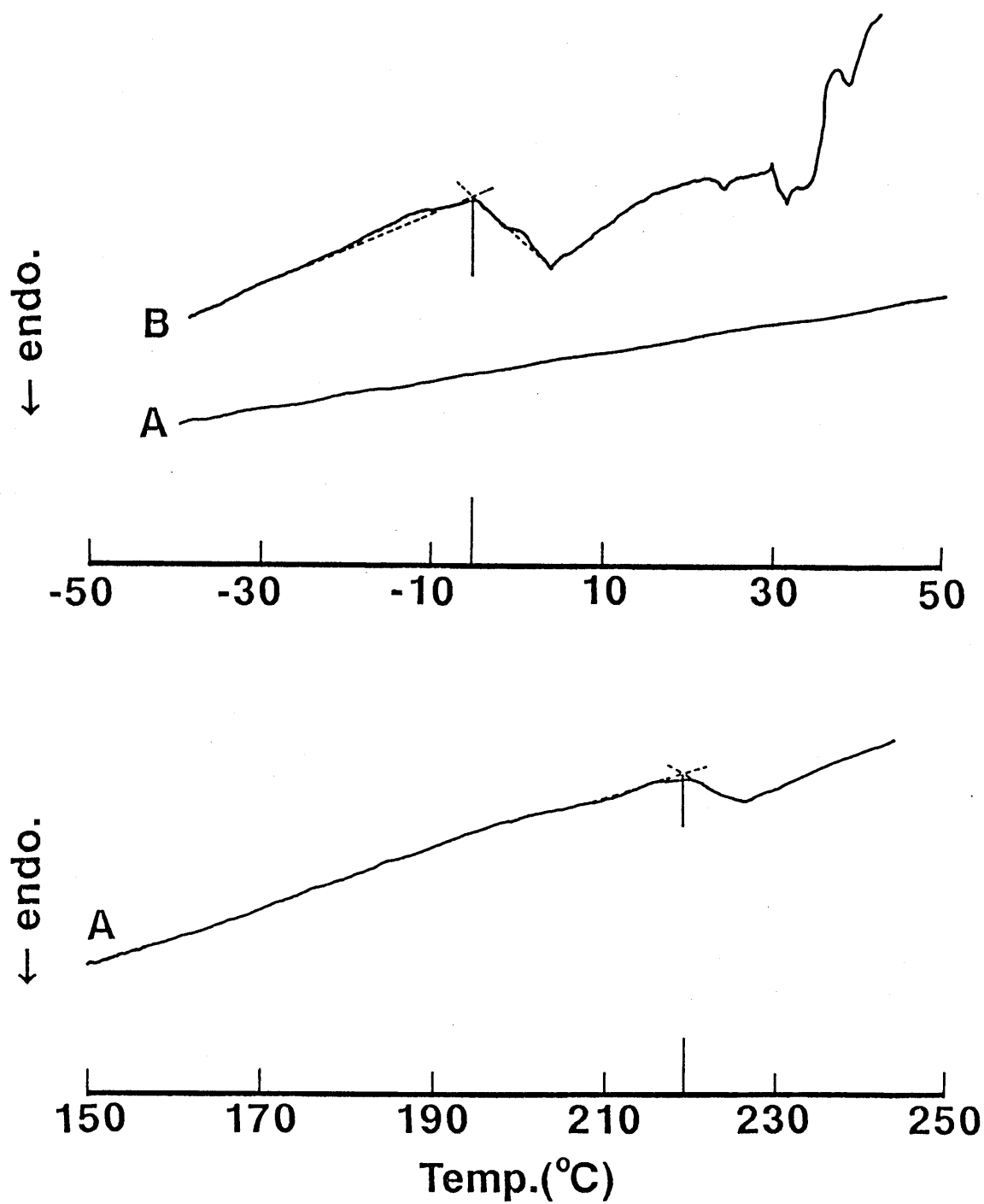


Figure 7-2 DSC thermograms of PPO at atmospheric pressure(A) and PPO sorbed under ca. 60 atm of CO₂ (B) .

CO₂の収着がもたらすPP0の可塑化によるTgの変化を、CO₂の圧力に対しFig. 7-3に示した。本研究において測定された20気圧以上の圧力領域においてPP0のTgはCO₂圧力の増加と共に徐々に低下している。収着、透過測定温度である25℃を基準とした場合、PP0は約50気圧を境としてガラス状態から液体状態への転移が判明した。このようなCO₂による可塑化現象は他のガラス状高分子膜に対しても観察される。Table 7-1にCO₂の収着がもたらす可塑化によるガラス状高分子膜のTgの減少をChiouらが報告しているより定性的な結果と合わせて示した。これらの結果はCO₂がガラス状高分子膜の可塑剤として有効であることを示唆している。

Table 7-1 Variation in Tg of glassy polymers
at high CO₂ pressure.

sample	Tg _o (°C)	CO ₂ pressure (atm)	Tg _p (°C)	ref.
PPO	219	33	109	
		44	55	
		57	19	
		60	- 7	
PAA-0	148	60	- 8	
PAA-41	227	60	0	
PI	410	60	13	
PC	148	20	97	8
PVC	75	20	57	8
PS	100	20	78	8
PET	74	20	52	8

Tg_o: at atmospheric pressure

Tg_p: at CO₂ pressure

以上の結果は、種々のCO₂圧力下で生ずる異なった可塑化状態を第6章と同様に凍結保持することにより、ガラス状高分子膜構造の制御の可能性を示唆する。

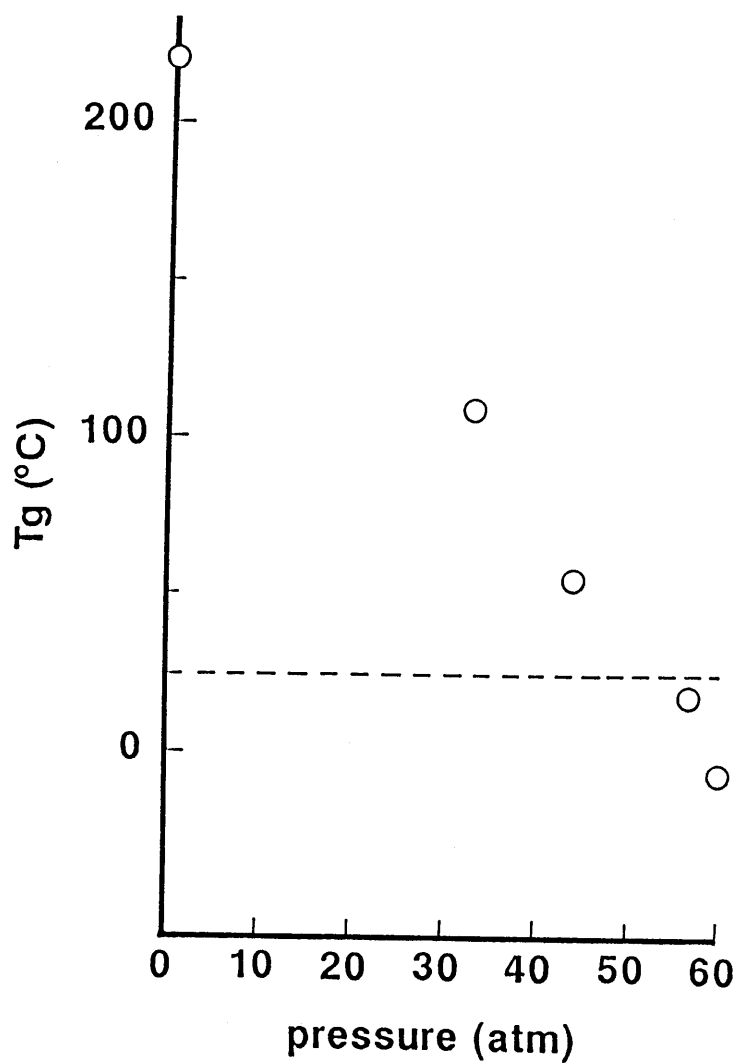


Figure 7-3 Variation of T_g of PPO as a function of exposure to CO_2 pressure.

7-3-2 二酸化炭素により圧処理されたガラス状高分子膜の気体収着特性

圧処理がガラス状高分子膜の気体収着特性に与える効果について検討する。

Fig. 7-4, 7-5に種々のCO₂圧力下で処理したPP0とPAA-0の25℃におけるCO₂収着等温曲線を、Fig. 7-6に60気圧のCO₂により圧処理されたPAA-0, PAA-41, PI(=PAA-100)の25℃におけるCO₂収着等温曲線を圧処理前(図中の破線)と比較してそれぞれ示した。図から明らかなように、上記の膜のCO₂収着量は圧処理前よりも増加している。圧処理に伴う収着量の増加の要因を明らかにするために、Fig. 7-4~7-6に示した結果に二元収着モデル[(1-6)式]を適応し二元収着パラメータ(k_D , b , C_H')を求めた。PP0とPAA-0に関し得られた二元収着パラメータを処理圧に対してFig. 7-7, 7-8に示した。 k_D と b には圧処理にほとんど依存しなかったのに対し、 C_H' は処理圧と共に増加している。この結果は第6章で述べた急冷処理の場合と同様に、CO₂の種々の圧力下での異なる可塑化状態を凍結保持した際にPAA-0、PP0の非平衡性が処理圧と共に助長されたことに帰せられる。PP0の C_H' がCO₂の処理圧と共に増加し、50気圧を越えた時点でこの増加が顕著となるのは、Fig. 7-3に示したように50気圧以上でPP0が液体状態にあることを反映し非平衡性がより顕著に向上したことに起因すると考えられる。一方、PAA-0の C_H' の増加はCO₂の処理圧が30気圧を越えた時点で顕著になっており、PAA-0がこの圧力領域でガラス状態から液体状態へと転移することを示唆している。PAA膜に関しては得られた二元収着パラメータを圧処理前の値(Fig. 4-5)と比較してイミド化率に対しFig. 7-9に示した。 k_D , b の2種の収着パラメータは圧処理に依存せず、各イミド化率での圧処理前後の値はほぼ一致した。一方、 C_H' は各イミド化率において圧処理により増加した。この C_H' の増加の割合をイミド化に対しFig. 7-10に示した。イミド化率の増加と共に C_H' は圧処理の効果を受けにくくなっている。このことはTable 7-1に示したようにCO₂の60気圧下で各PAA膜のT_gがPAA-0(T_g=-8℃)<PAA-42(T_g=0℃)<PI(T_g=13℃)とイミド化率が増加するに伴い高くなっていることと、第4章で述べたようにイミド化率が高い程、液体状態で緻密な構造を取っていることに起因し、イミド化率が増すに伴い可塑化されにくくなっているためであると考え

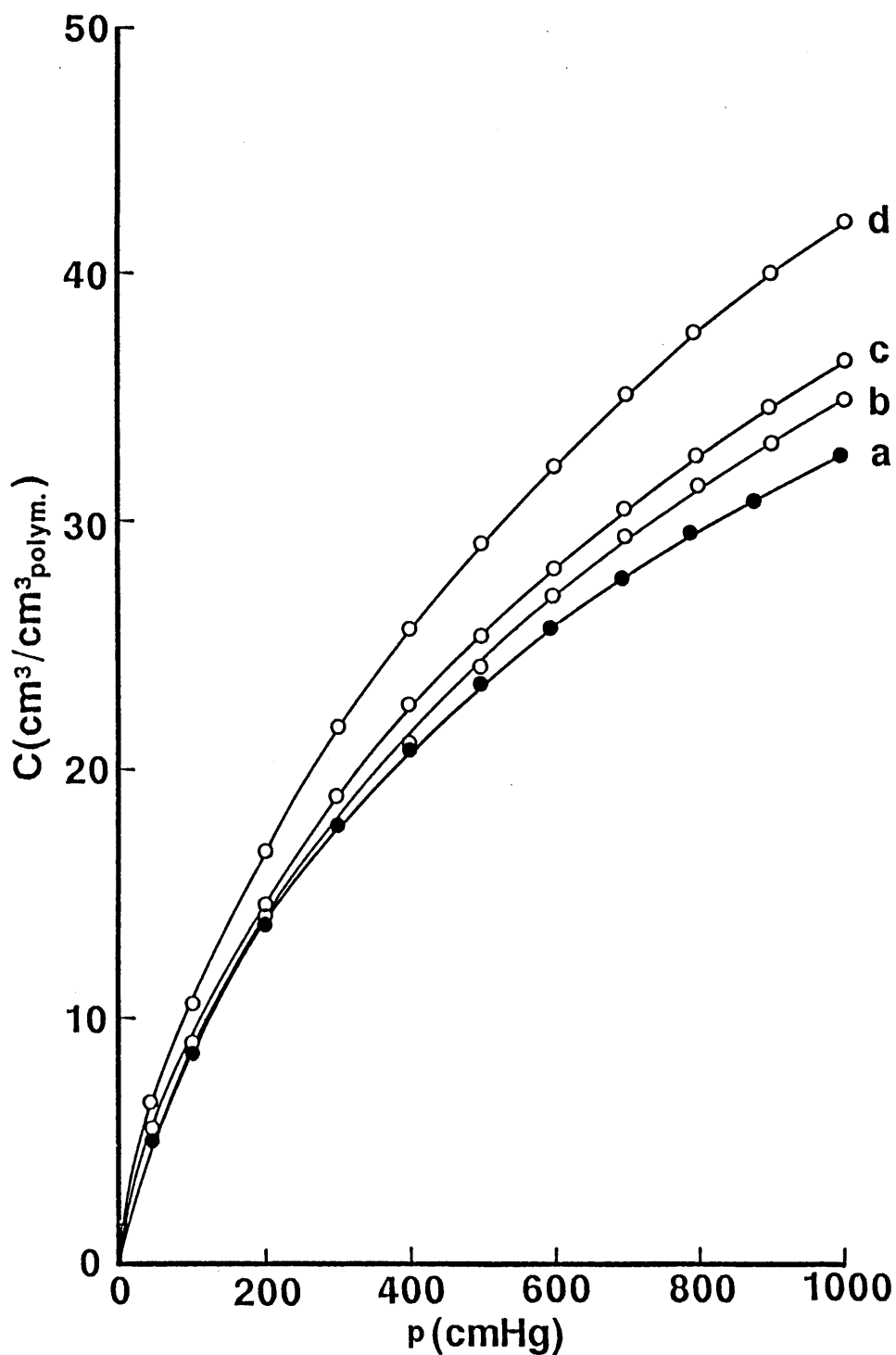


Figure 7-4 CO_2 sorption isotherms at 25°C of PPO film conditioned at various pressures of CO_2 ; \bullet : (a) unconditioned PPO, \circ : (b) PPO conditioned at 30 atm, (c) PPO conditioned at 50 atm, and (d) PPO film conditioned at 60 atm. The solid line corresponds to calculated curve based on eq. (1-6).

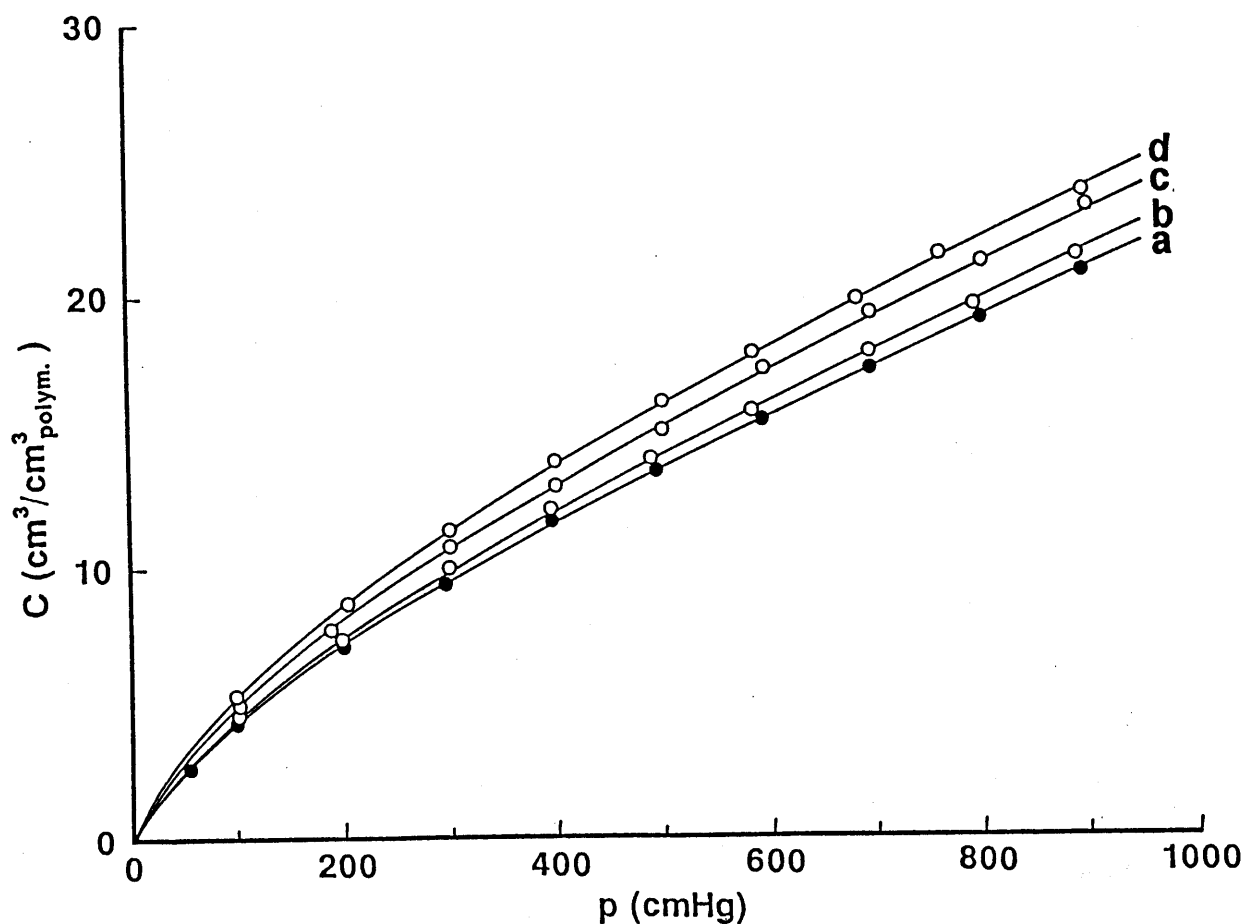


Figure 7-5 CO_2 sorption isotherms at 25°C of PAA-0 film conditioned at various pressures of CO_2 ; \bullet : (a) unconditioned PAA-0, \circ : (b) PAA-0 conditioned at 30 atm, (c) PAA-0 conditioned at 40 atm, and (d) PAA-0 film conditioned at 60 atm. The solid line corresponds to calculated curve based on eq. (1-6).

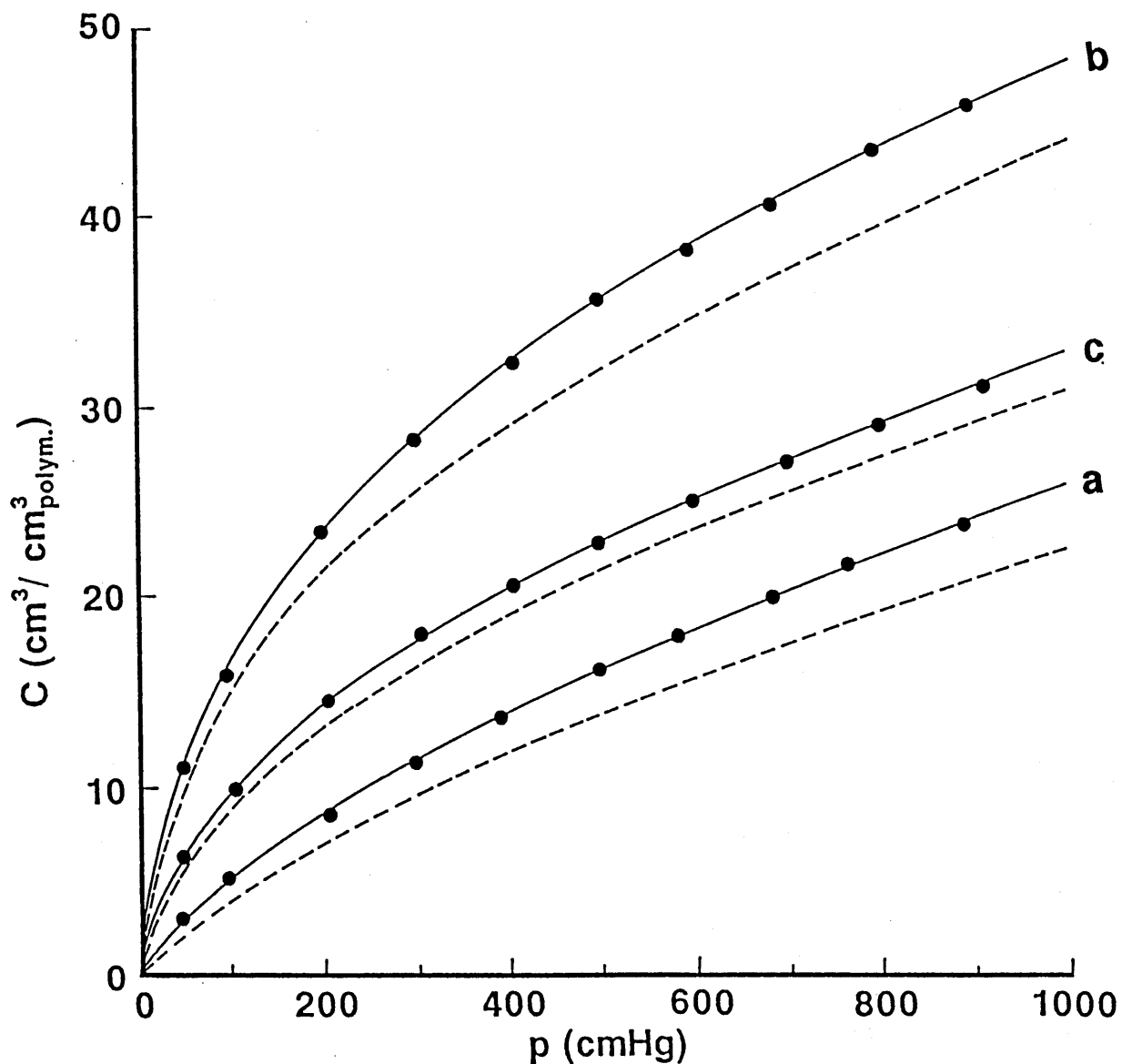


Figure 7-6 Sorption isotherms at 25°C of PAA films having various imide contents conditioned at 60 atm of CO_2 ; a: PAA-0, b: PAA-41, and c: PI. Broken line shows sorption isotherms of unconditioned PAA films and PI film (Fig.4-4). The solid line corresponds to calculated curve based on eq.(1-6).

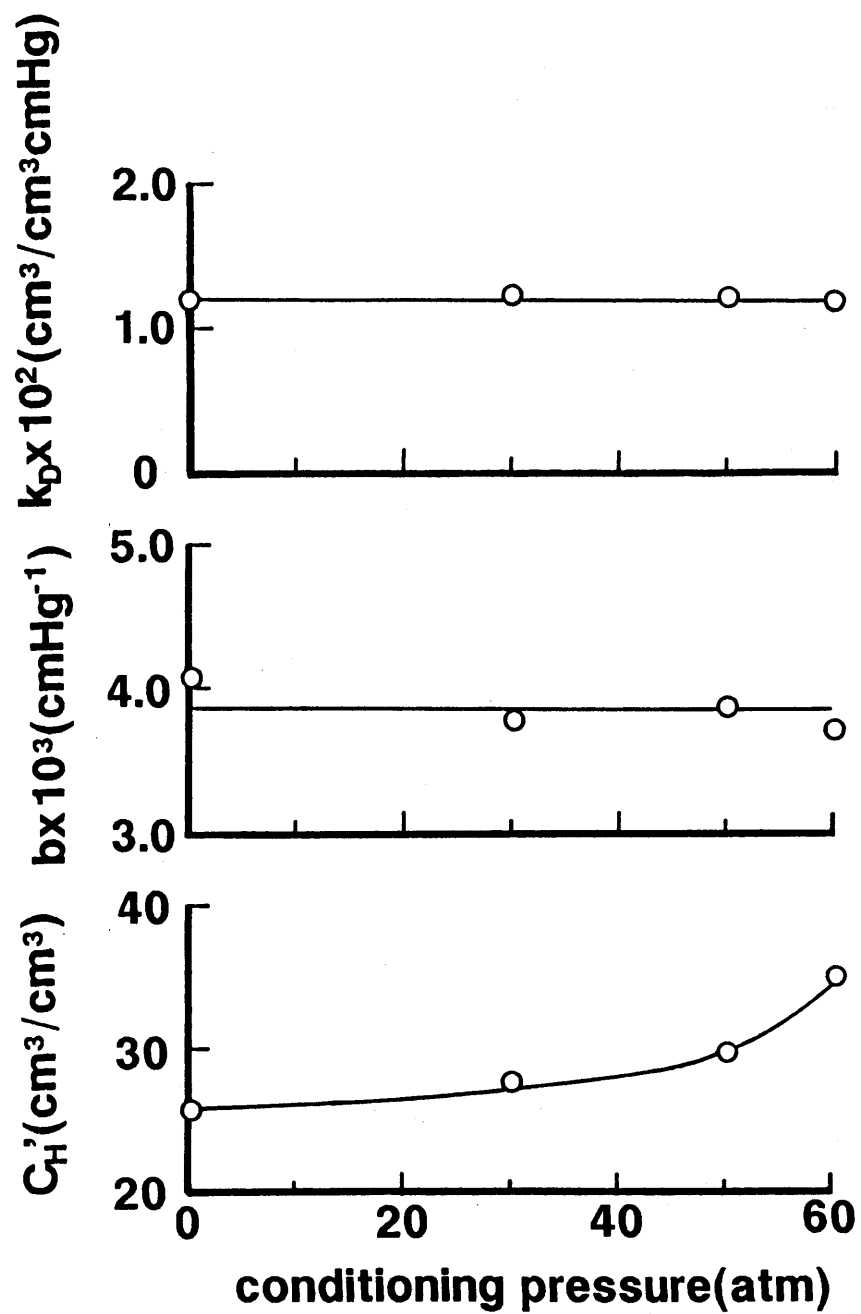


Figure 7-7 Variation of dual-mode sorption parameters (k_D , C_H' , and b) of PPO film as a function of conditioning pressure.

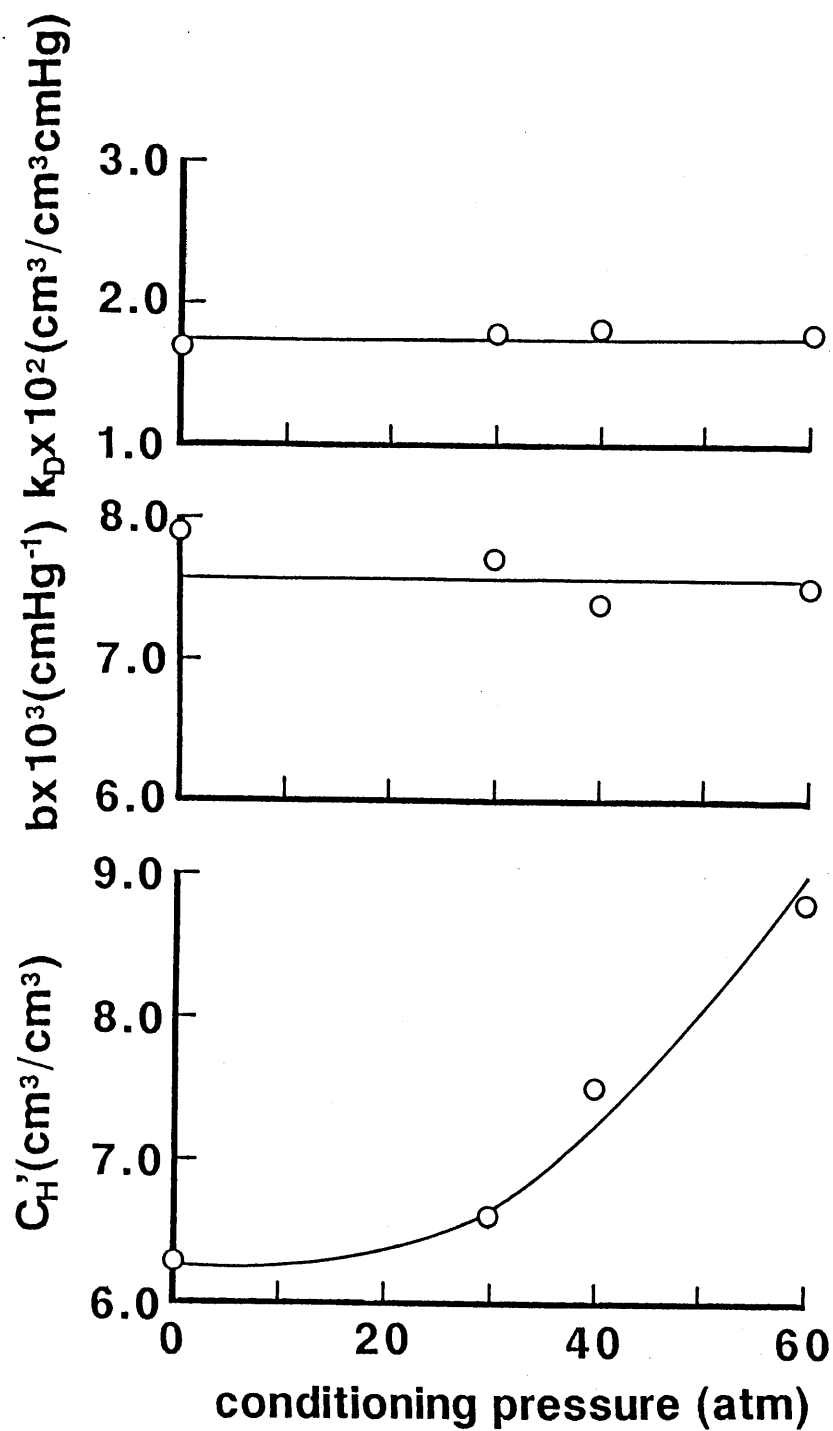


Figure 7-8 Variation of dual-mode sorption parameters (k_D , C_H' , and b) of PAA-0 film as a function of conditioning pressure.

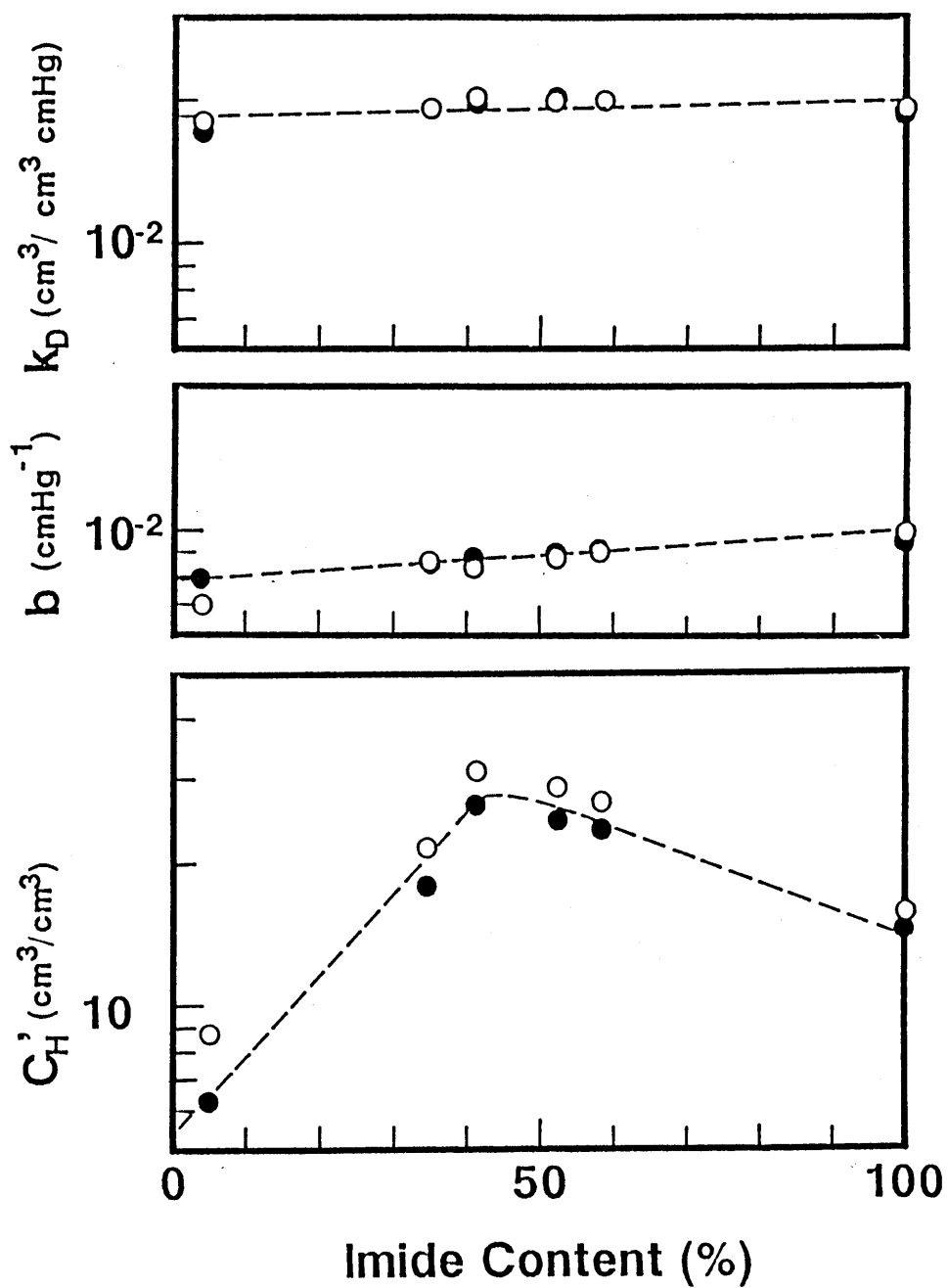


Figure 7-9 Imide content dependence of dual-mode sorption parameter (k_D , b , and C_H') for CO₂ of various imidized PAA and PI films before (●) and after (○) pressure conditioning at 60 atm of CO₂.

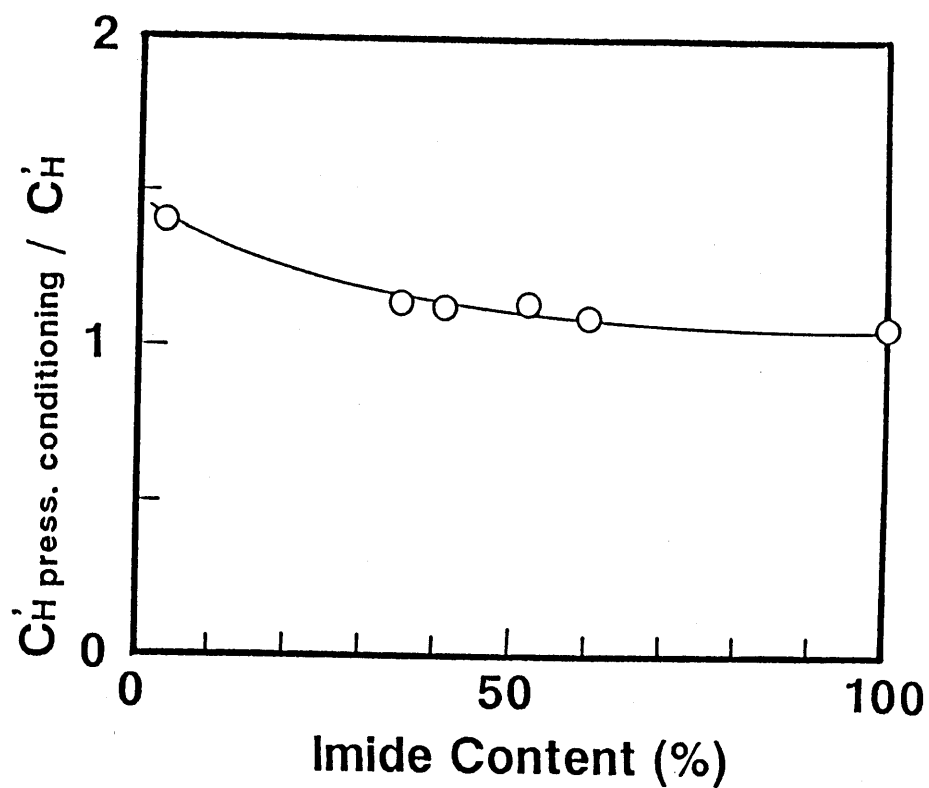


Figure 7-10 Ratio of C_H' of various imidized PAA films obtained by the pressure conditioning at 60 atm to that of unconditioned films.

られる。

7-3-3 二酸化炭素により圧処理されたガラス状高分子膜の気体透過特性

CO₂の圧処理により高められたガラス状高分子膜の非平衡性が気体透過、及び拡散性に与える効果について考察する。

Fig. 7-11(A)とFig. 7-12(A)に種々のCO₂圧力下で処理されたPP0の25℃におけるCO₂透過係数の圧力依存性とイミド化率の異なる3種のPAA(PAA-0, PAA-41, PI)の25℃における圧処理前後のCO₂透過係数の圧力依存性を、そして、Fig. 7-11(B)とFig. 7-12(B)に各々の透過係数を部分不動態モデル[(1-7)式]に基づく $(1+bp)^{-1}$ に対するプロットをそれぞれ示した。図から明らかなように、各膜のCO₂透過係数は圧処理により増加している。PP0の透過係数は処理圧と共に増加し、60気圧で圧処理された時の透過係数の増加は他の処理圧の場合と比較して顕著であった。CO₂の処理圧の違いが拡散性に与える効果を明らかにするために、Fig. 7-11(B)に示した直線の切片($p = \infty$)、及び傾きより部分不動態モデルに基づきHenryモードとLangmuirモードの拡散係数[D_D , D_H]を求め、処理圧に対しFig. 7-13に示した。処理圧が増すに伴い D_D と D_H は増加し、60気圧においてこの増加はより顕著となること、更に、拡散性の増加の割合は D_D よりも D_H の方が顕著であることが明らかになった。このことは圧処理に伴う C_H' の増加、即ち非平衡性が助長された膜構造が拡散性の増加に有効に寄与し、更にこの膜構造変化がLangmuir収着した分子の拡散性の向上に、より顕著に反映されることに起因すると考えられる。60気圧での圧処理により拡散性に顕著な増加が見られることは、前節で示したように60気圧での圧処理が C_H' の顕著な増加をもたらしたことと対応していると考えられる。次にPAA膜に関し、Fig. 7-12(B)より部分不動態モデルに基づき得られた D_D と D_H を圧処理前の値と比較してイミド化率に対しFig. 7-14に示した。両拡散係数とも圧処理により増加している。 D_D よりも D_H の方がより顕著に増加しているのはPP0の場合と同様に圧処理により助長された各PAA膜の非平衡性がLangmuir収着した分子の拡散性の向上に有効に寄与しているためであると考えられる。圧処理がイミド

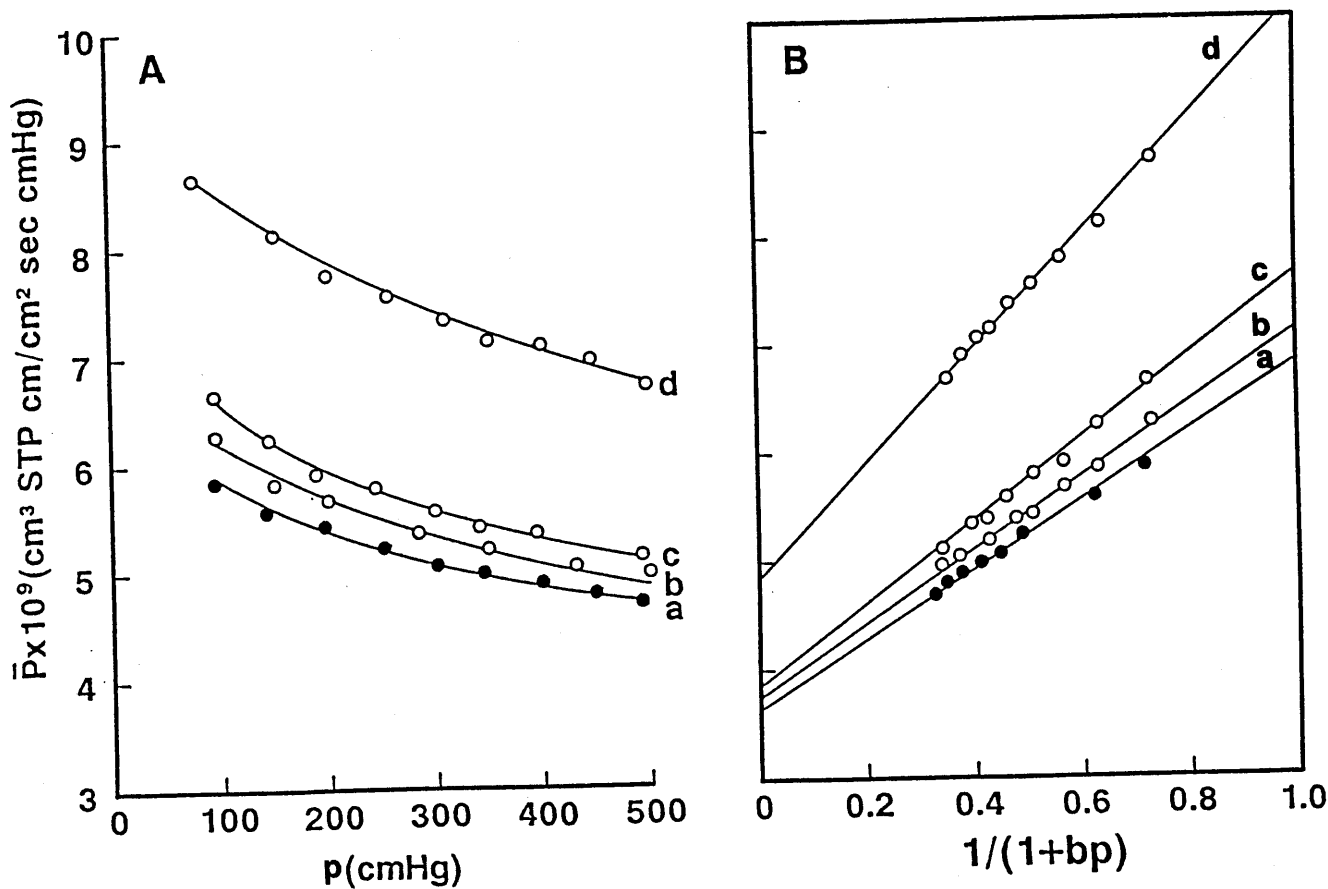


Figure 7-11 (A) Pressure dependence of CO₂ permeability coefficient at 25°C and (B) CO₂ permeability coefficient plotted in accordance with the partial immobilization model [eq.(1-7)] for PPO films conditioned at various CO₂ pressure; ● : (a) unconditioned PPO, ○ : (b) PPO conditioned at 30 atm, (c) PPO conditioned at 50 atm, and (d) PPO film conditioned at 60 atm.

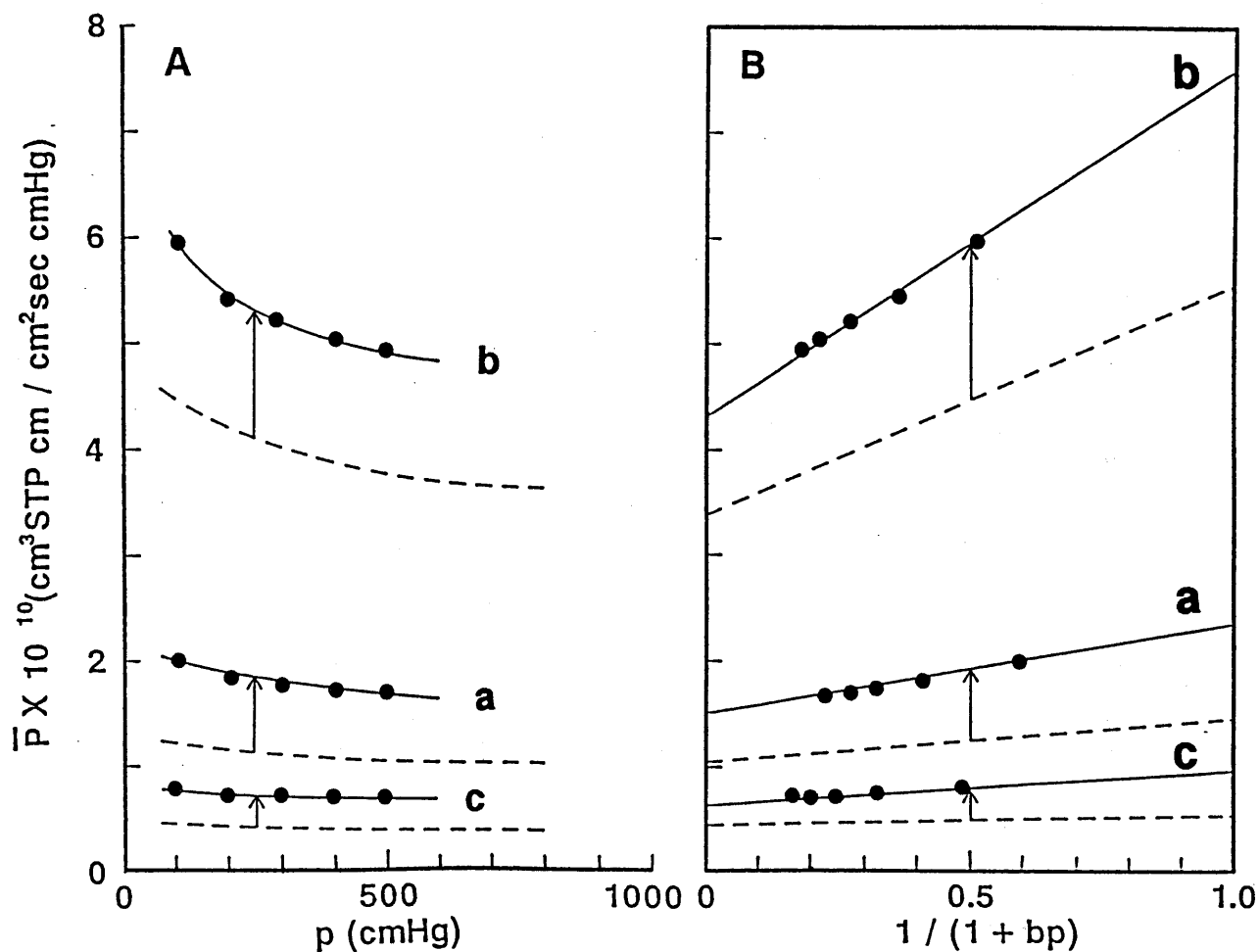


Figure 7-12 (A) Pressure dependence of permeability coefficient at 25°C and (B) permeability coefficient plotted in accordance with the partial immobilization model [eq.(1-7)] for CO₂ of various imidized PAA films pressure conditioned at 60 atm of CO₂; a: PAA-0, b: PAA-41, and c: PI. Broken line shows pressure dependence of permeability coefficient of unconditioned PAA films and PI film (Fig.4-7).

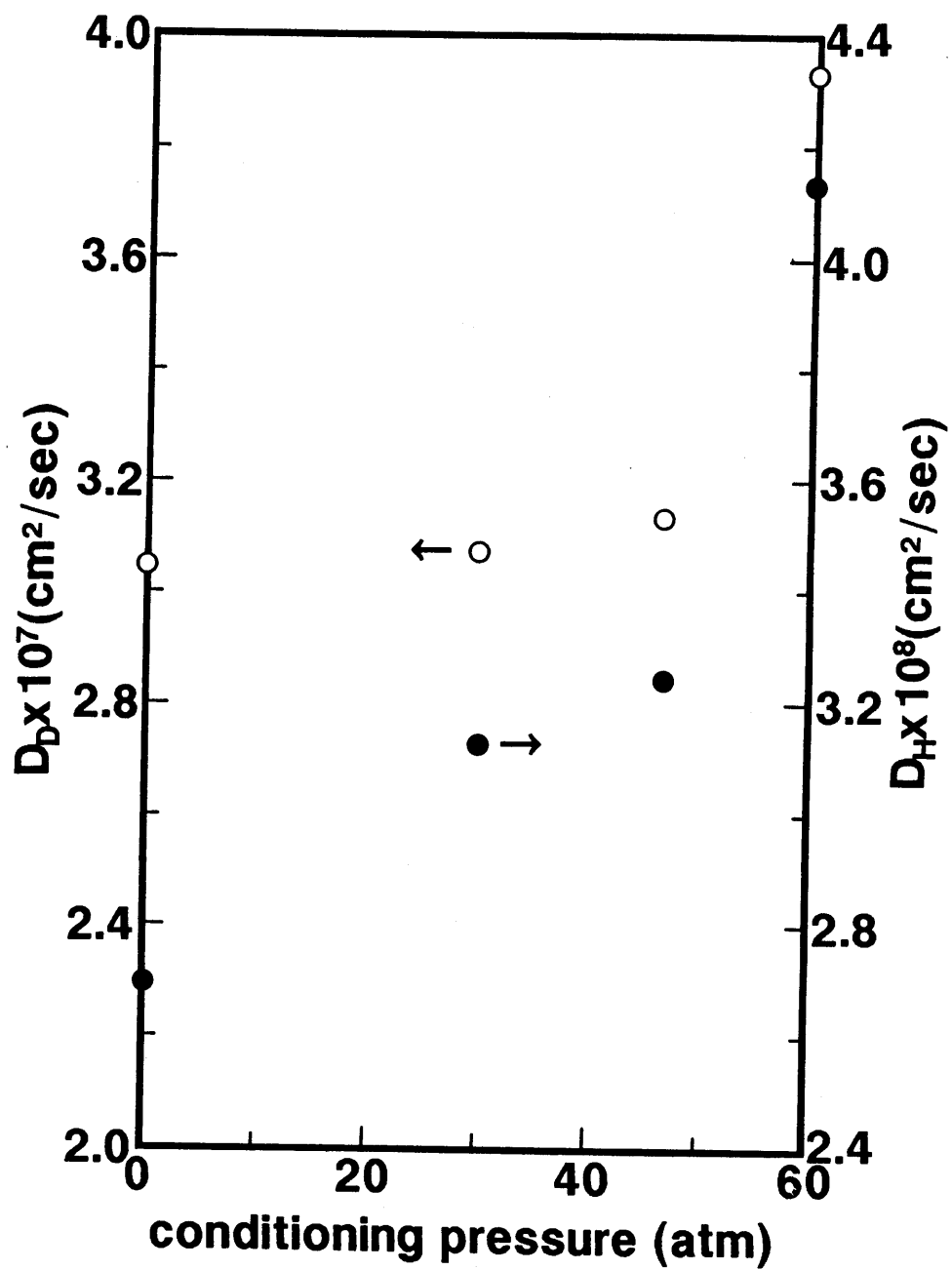


Figure 7-13 Diffusion coefficients of Henry- (D_D) and Langmuir- (D_H) modes of PPO film as a function of conditioning pressure.

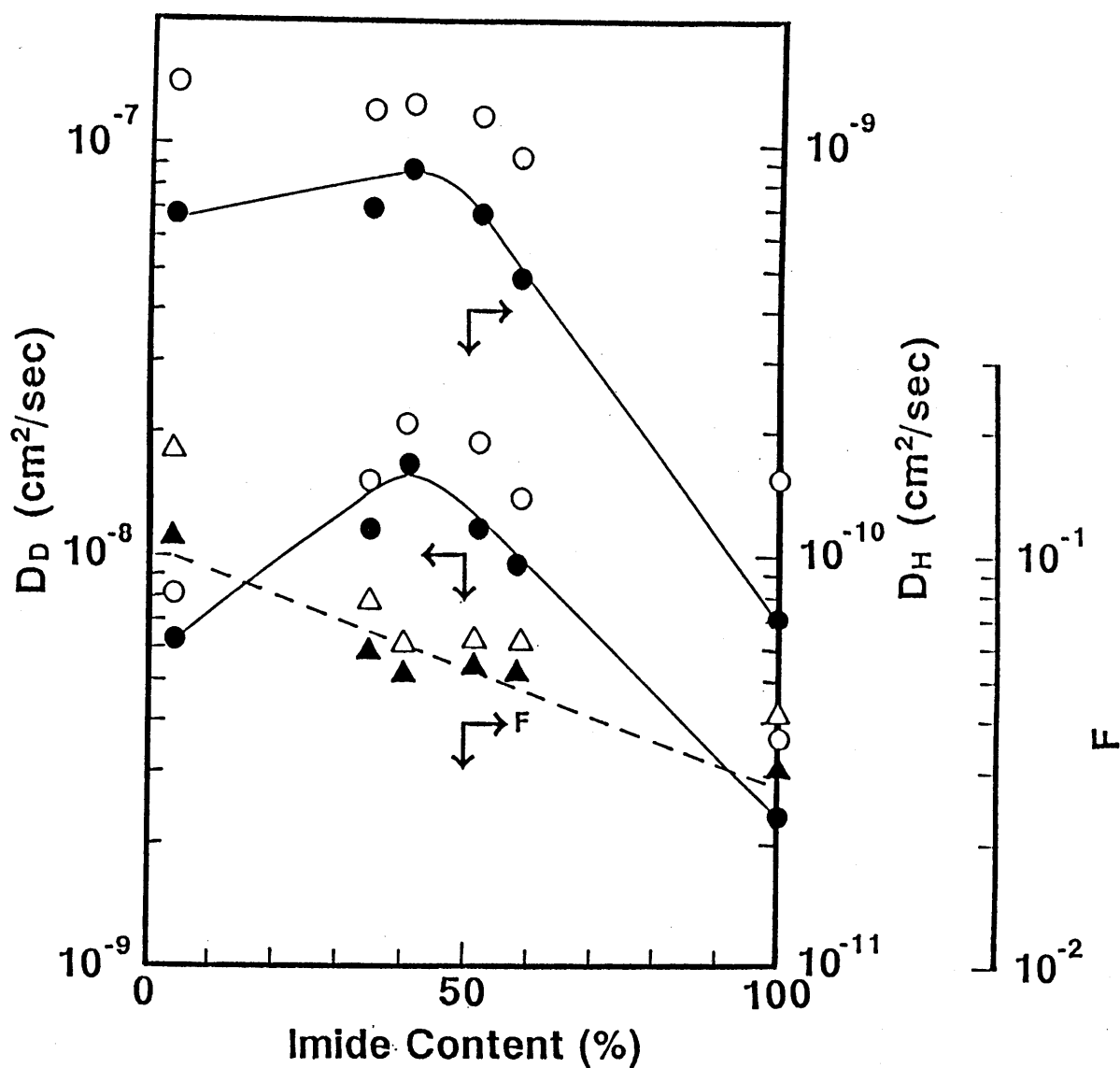


Figure 7-14 Diffusion coefficients of Henry- (D_D) and Langmuir- (D_H) modes and its ratio $F(=D_H/D_D)$ for CO_2 of various imidized PAA and PI films before (●) and after (○) pressure conditioning at 60 atm of CO_2 against imide content.

化率に異なるPAA膜の D_H を向上させる効果を検討する際には2つの要素の相関を考慮しなければならない。1つは圧処理がもたらす非平衡性の増加の程度であり、もう1つは処理前のガラス状高分子膜の拡散係数の値である。Fig. 7-14に示したように低いイミド化率での D_H が顕著に増加するのは、Fig. 7-10に示したようにこの領域での C_H' 、即ち非平衡性の増加が顕著であることに加え、圧処理前の小さな D_H が非平衡性の増加を顕著に反映することに由来すると考えられる。

PP0を例に取り第6章で述べた急冷処理と本節で示した圧処理による C_H' の変化と D_H の関連を検討する。ミクロボイドを介する拡散係数である D_H は何らかの形で非平衡性の尺度となる C_H' に関係すると考え、Fig. 7-15にPP0への圧処理、及び第6章に示した急冷処理により変化した D_H の対数値を $1/C_H'$ に対して示した。 $1/C_H'$ と $\ln D_H$ の間には直線関係が成り立ち、 C_H' と D_H とが対応していることを経験的に明らかにしている。更に、圧処理、急冷処理という異なる手法で得られた C_H' と D_H の関係は同等と見なされることも示唆している。ガラス状高分子膜の気体透過性を向上させた圧処理の効果を、第6章で述べた液体状態の急冷処理の場合と比較検討する。Table 7-2にPI, PC, PP0に関し急冷処理、圧処理がガラス状高分子膜の気体輸送特性に与える寄与を、基準となるそれぞれの徐冷膜と比較し二元収着・部分不動化パラメータの変化として示した。PIに関しては急冷処理と圧処理の違いは見られなかったが、PCとPP0に関しては急冷処理よりも圧処理の方が C_H' や拡散性の増加に有効に寄与していることが明らかである。又、液体状態での保持温度によっては熱分解の可能性が懸念されるので、ガラス状高分子膜の透過性を非平衡性の増加により向上させることを考える時、圧処理の方が多くの場合、有効であると考えられる。

7-4 結言

この章ではガラス状高分子膜への CO_2 の収着がもたらす可塑化現象を利用し制御されたガラス状高分子の膜構造と気体輸送特性との関連について検討した。

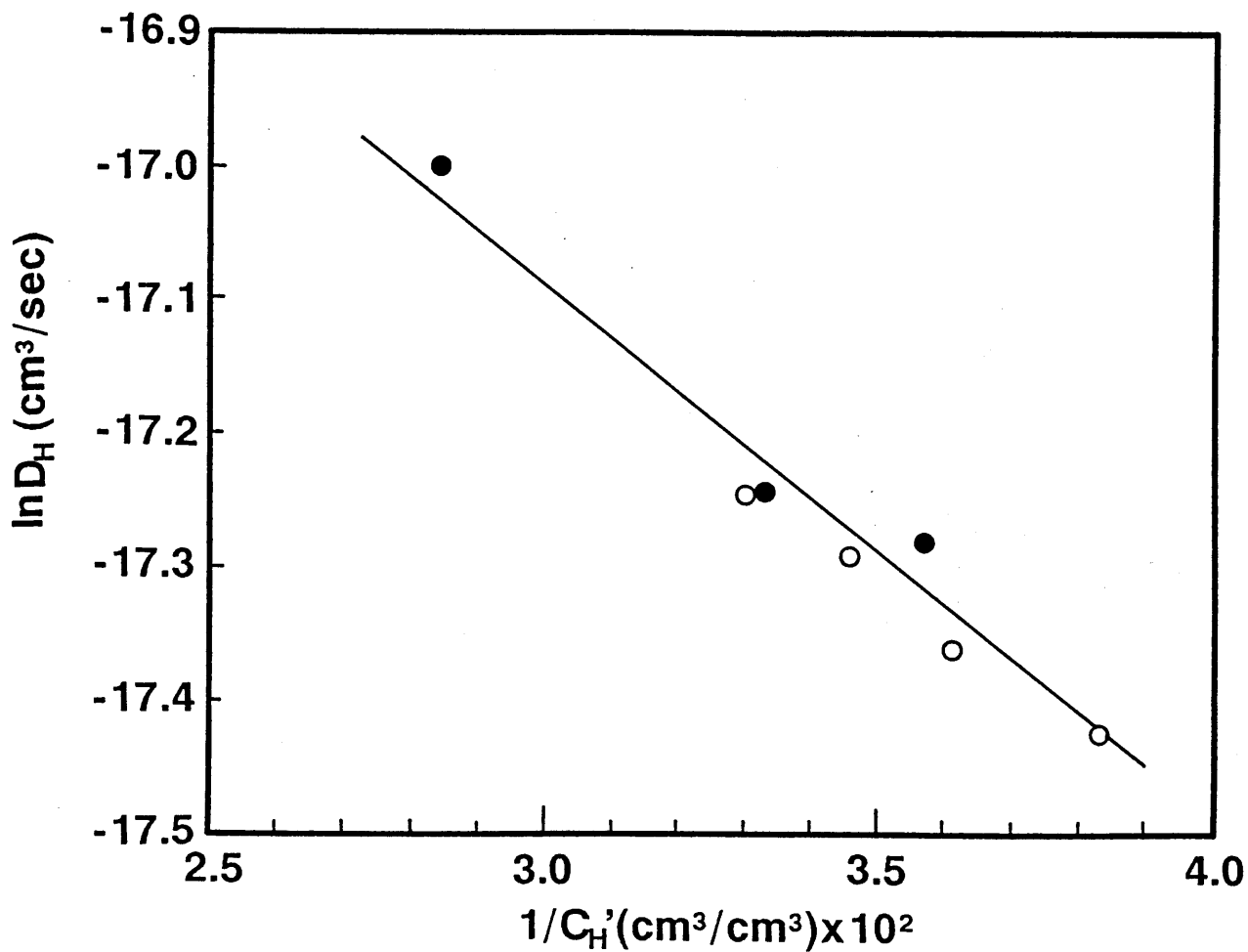


Figure 7-15 Relationship between $\ln D_H$ and $1/C_H'$ of various thermal and pressure conditioned PPO films; ○: quenched PPO and ●: pressure conditioned PPO.

Table 7-2 Dual-mode sorption and partial immobilization parameters of quenched and pressure conditioned glassy polymer films.

sample	$k_D \times 10^2$ ($\text{cm}^3/\text{cm}^3 \text{cmHg}$)	C_H' (cm^3/cm^3)	$b \times 10^2$ (cmHg^{-1})	$D_D \times 10^8$ (cm^2/sec)	$D_H \times 10^9$ (cm^2/sec)	F
<u>PI</u>						
slow cooling	1.77	14.4	0.97	0.21	0.04	0.019
quenching ($450^\circ\text{C} \rightarrow -196^\circ\text{C}$)	1.75	15.7	1.03	0.38	0.16	0.042
press. conditioning (60 atm)	1.86	16.1	1.00	0.36	0.15	0.042
<u>PC</u>						
slow cooling	1.00	16.2	0.35	9.07	4.45	0.049
quenching ($200^\circ\text{C} \rightarrow 0^\circ\text{C}$)	1.04	24.7	0.25	9.13	6.17	0.068
press. conditioning (60 atm)	1.01	30.1	0.26	12.4	7.28	0.059
<u>PPO</u>						
slow cooling	1.20	26.1	0.40	30.4	27.1	0.089
quenching ($250^\circ\text{C} \rightarrow 0^\circ\text{C}$)	1.22	30.3	0.38	31.5	32.5	0.103
press. conditioning (60 atm)	1.22	35.2	0.37	39.3	41.4	0.105

CO₂の収着によるガラス状高分子膜の可塑化はT_gの減少により確認された。CO₂によりもたらされたガラス状高分子膜の可塑化状態を凍結保持する圧処理により助長された非平衡性は気体溶解性を増加させた。そして、この溶解性の増加はLangmuirサイトの飽和定数C_H'の増加に起因することが明らかにされた。圧処理の効果はCO₂の処理圧、ガラス状高分子膜/CO₂系のT_gに依存した。ガラス状態を液体状態へ転移させるCO₂の処理圧以上での圧処理により助長された非平衡性は溶解性の増加を顕著とした。一方、ガラス状高分子膜の気体透過性も圧処理により向上した。この透過性の増加は、圧処理により助長された非平衡性の高い膜構造がLangmuirモードでの気体の溶解性を高めるのに有効に寄与するのに加え、気体の拡散性の向上をもたらしたことに起因する。そして、この拡散性の増加はHenryモード(D_D)よりもLangmuirモード(D_H)において顕著に表れた。

以上のように、二元収着・部分不動化モデルの有効性を支持すると共に、圧処理により助長された非平衡性は第6章で述べた急冷処理と同様に有効な気体選択透過膜を分子設計する有効な手法であることが明らかにされた。

REFERENCES

1. G. A. Bernier and R. P. Kambour, *Macromolecules*, 5, 393 (1968).
2. R. P. Kambour, E. E. Romagosa, and C. L. Gruner, *Macromolecules*, 5, 335 (1972).
3. R. P. Kambour, C. L. Gruner, and E. E. Romagosa, *Macromolecules*, 7, 248 (1974).
4. R. P. Kambour and C. L. Gruner, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 16, 703 (1978).
5. R. A. Assink, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 12, 2281 (1974).

6. A. G. Wonders and D. R. Paul, J. Membrane Sci., 5, 63 (1979).
7. W. V. Wang, E. J. Kramer, and W. H. Sachse, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 20, 1371 (1982).
8. J. S. Chiou and D. R. Paul, J. Appl. Polym. Sci., 32, 2897 (1986).
9. G. K. Fleming and J. Koros, Macromolecules, 19, 2285 (1986).
10. S. M. Jordan, W. J. Koros, and G. K. Fleming, J. Membrane Sci., 30, 191 (1987).
11. S. M. Jordan, W. J. Koros, and G. K. Fleming, J. Membrane Sci., 43, 103 (1989).
12. J. S. Chiou and D. R. Paul, J. Appl. Polym. Sci., 32, 2897 (1985).
13. Y. Kamiya, K. Mizoguchi, Y. Naito, and T. Hirose, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 24, 535 (1986).
14. Y. Kamiya, K. Mizoguchi, Y. Naito, and T. Hirose, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 24, 1525 (1986).
15. K. Mizoguchi, T. Hirose, Y. Naito, and Y. Kamiya, Polymer, 28, 1298 (1987).
16. Y. Kamiya, T. Hirose, Y. Naito, and K. Mizoguchi, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 26, 159 (1988).
17. W. J. Koros and D. R. Paul, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 16, 1947 (1978).
18. A. G. Wonders and D. R. Paul, J. Membrane Sci., 5, 63 (1979).
19. A. H. Chan and D. R. Paul, J. Appl. Polym. Sci., 24, 1539 (1979).
20. A. J. Erb and D. R. Paul, J. Membrane Sci., 8, 11 (1981).

第8章 結論

高分子膜の構造制御と気体輸送特性に関する研究の結果より以下のような結論を導くことができた。

気体透過性を変化させる因子である、液体状高分子膜に関しては高分子鎖の運動性に関係する自由体積、ガラス状高分子膜に関してはガラス化に際し高分子鎖運動の凍結により高分子鎖間隙に形成されるマイクロボイド、即ちガラス状高分子膜の持つ非平衡性が本研究において高分子膜の気体輸送特性を議論する基礎概念となっている。

第2章から第4章においては主鎖、及び側鎖構造、ブレンドにより化学的組成の面から制御された高分子膜構造と気体輸送特性との関連を明らかにした。第2章では液体状高分子であるポリブタジエン側鎖に種々のアルコキシシリル基を導入したポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜の気体輸送特性について述べた。気体透過性は側鎖アルコキシ基の違い、及び架橋度に依存し変化するが、主鎖二重結合の存在には依存しないことが確認された。気体透過性を変化せしめるこれらの因子は気体溶解性には余り関与せず、気体の拡散性に顕著に反映されることが明らかになった。この拡散性の違いは側鎖アルコキシ基の違い、そして架橋度の違いによりもたらされる自由体積の違いによると考えられた。種々のポリアルコキシシリルブタジエン架橋膜は高い透過性を示し、 O_2 と N_2 分離性も比較的良好であることより、気体分離膜として有効な素材であることを示唆した。第3章ではPS/PVMEブレンド系のブレンド組成、及び相溶・相分離状態により高分子構造を制御し、得られた液体状態とガラス状態が気体収着特性に与える影響を述べた。相溶状態にあるPS/PVMEブレンド膜は組成により液体状態、あるいはガラス状態となり、相分離状態にあるPS/PVMEブレンド膜はある組成からなる液体状態とガラス状態の2相より形成されていることが明らかにされた。気体収着挙動は液体状態ではHenry則に基づき、ガラス状態では非平衡性の出現により二元収着モデルに基づく収着挙動を呈した。相溶状態での溶解度係数 k_D はPVME組成が増すに伴

い増加し、 k_D の混合則により相溶性を評価した結果、相互作用パラメータ $[\chi]$ の値は負となりPS/PVMEブレンド系が相溶性であることを裏付けた。一方、相分離状態にあるPS/PVMEブレンド膜の k_D は加成性より得られる値と相溶状態での値の中間に位置し、ある組成を有する2相からなることを裏付けた。相溶状態にあるガラス状PS/PVMEブレンド膜と相分離状態にあるPS/PVMEブレンド膜のガラス相の C_H' は T_g の関数として比例関係が成立した。従って、PS/PVMEブレンド膜の溶解性はブレンド組成と相溶・相分離状態の違いにより制御される膜構造に起因することが明らかになった。第4章ではガラス状高分子膜の非平衡性の違いをPAA膜のイミド化に伴う主鎖構造の変化よりもたらし、気体輸送特性との関連について述べた。PAA膜のイミド化率の違いがもたらす溶解性の変化は二元収着モデルを適用し解析した結果、 C_H' がイミド化率40%で最大値を取るという特異的な変化に加え、イミド化に伴う k_D 、 b の2つの収着パラメータの若干の増加により律せられることが明らかになった。イミド化に伴い T_g が増加するにもかかわらず C_H' がイミド化率約40%で最大値を取ることは、 C_H' が $\Delta C_P(T_g-T)$ 、もしくは $(\alpha_s - \alpha_g)(T_g-T)$ の関数として表し得ることより解釈された。PAA膜のイミド化に伴う C_H' は他のガラス状高分子膜とは異なり ΔC_P 、 $(\alpha_s - \alpha_g)$ の変化も寄与していることが判明した。一方、HenryモードとLangmuirモードの拡散性 $[D_D, D_H]$ に関してもイミド化率の違いがもたらす膜構造変化を大きく反映し変化した。従って、 T_g と $(\alpha_s - \alpha_g)$ の変化がもたらすガラス状高分子膜の非平衡性の違いは気体輸送特性を大きく変え得ることが明らかになった。

第5章から第7章においてはsub- T_g での熱処理、液体状態からの急冷処理、 CO_2 による圧処理という物理的処理を介し制御されたガラス状高分子膜構造と気体輸送特性との関連を明らかにした。第5章ではsub- T_g での熱処理がもたらすcopoly(VDCN-VAc)の構造変化をエンタルピー緩和より解釈し、気体輸送特性との関連を述べた。sub- T_g での熱処理はcopoly(VDCN-VAc)の CO_2 の収着量の減少をもたらす、この減少はsub- T_g での熱処理により C_H' が減少した結果と対応して説明された。sub- T_g での熱処理によるエンタルピー緩和と C_H' の減少は体積緩和と同様の考え

方に基づき理論的に対応づけて説明され、sub-Tgでの熱処理がもたらす収着挙動の変化の予測を可能にした。一方、sub-Tgでの熱処理は気体透過性の減少にも関与した。この減少は溶解性の減少に加え、2種の拡散係数 $[D_D, D_H]$ の減少によることが明らかにされた。この拡散性の減少は高い分離性をもたらすcopoly(VDCN-VAc)が有効な気体分離膜となり得る可能性を示唆した。第6章、第7章では液体状態より急冷処理、CO₂による圧処理という物理的手法により助長されたガラス状高分子膜の非平衡性と気体輸送特性の関連について述べた。液体状態からの急冷処理、CO₂による圧処理によるガラス状高分子膜の非平衡性の増加は C_H' の増加に直接反映し気体溶解性を高めた。一方、ガラス状高分子膜の気体透過性もこれらの処理により向上した。この透過性の増加は非平衡性が助長された膜構造がLangmuirモードでの気体の溶解性を高めるのに有効に寄与するのに加え、気体の2種の拡散性 $[D_D, D_H]$ の向上に有効に寄与していることに起因すると結論づけられた。そして、この拡散性の増加は D_D よりも D_H の変化として顕著に現れた。ガラス状高分子膜の非平衡性の増加は気体分離性の改善にも有効に寄与し、分離性の減少を抑制し気体透過性を高めるという興味深い結果であった。更に、種々の非平衡性を有するガラス状高分子膜の気体輸送特性を二元収着・部分不動化モデルにより説明できたことは、これらのモデルの有効性とガラス状高分子膜の気体輸送機構を明らかにしたと考えられる。しかしながら、ガラス状高分子膜の非平衡状態を形成するミクロボイドの大きさ、及び分布に関する知見は本研究では明らかにされず、気体の透過性・分離性を議論する上で重要な知見であり、今後の研究が望まれる。

以上のような化学的組成、物理的処理に伴う高分子膜構造と気体輸送特性との関連に関する研究結果は、気体透過機構を定量的に明らかにし、更に、気体透過性・分離性の向上を目的とする高分子膜設計に重要な基礎的指針を与えるものである。

PUBLICATIONS

- 1) "CO₂ Gas Sorption Properties in Single-Phase and Phase-Separated Polystyrene /Poly(vinylmethylether) Blends"
Hisao Hachisuka, Takanori Sato, Yoshiharu Tsujita, Akira Takizawa, and Takatoshi Kinoshita,
Polymer J., 21, 417 (1989).
- 2) "Gas Transport Properties of Various Imidized Polyamic Acid Films"
Hisao Hachisuka, Yoshiharu Tsujita, Akira Takizawa, and Takatoshi Kinoshita,
Polymer J., 21, 681 (1989).
- 3) "O₂ and N₂ Gas Permselectivity of Alternating Copoly(vinylidene cyanide - vinyl acetate)"
Hisao Hachisuka, Hitoshi Kito, Yoshiharu Tsujita, Akira Takizawa, and Takatoshi Kinoshita,
J. Appl. Polym. Sci., 35, 1333 (1988).
- 4) "CO₂ Sorption Properties and Enthalpy Relaxation in Alternating Copoly (vinylidene cyanide-vinyl acetate)s"
Hisao Hachisuka, Yoshiharu Tsujita, Akira Takizawa, and Takatoshi Kinoshita,
Polymer, 29, 2050 (1988).
- 5) "Gas Transport Properties of Cured Polyalkoxysilylbutadiene"
Hisao Hachisuka, Shinji Goto, Yoshiharu Tsujita, Akira Takizawa, and Takatoshi Kinoshita,
Polymer, in press.
- 6) "Influence of Pressure Conditioning on the Gas Transport Properties of Various Imidized Polyamic acid"
Hisao Hachisuka, Yoshiharu Tsujita, Akira Takizawa, and Takatoshi Kinoshita,
Polymer J., 21, 1019 (1989).

- 7) "Glass Transition Temperature of Glassy Polymers Plasticized by CO₂ Gas"

Hisao Hachisuka, Takanori Sato, Tohru Imai, Yoshiharu Tsujita, Akira Takizawa, and Takatoshi Kinoshita,

Polymer J. (Short Communication), 22, 77 (1990).

- 8) "Diffusion in Glassy Polymer Membrane Considering Time Dependence of Surface Concentration"

Hisao Hachisuka, Yoshiharu Tsujita, Akira Takizawa, and Takatoshi Kinoshita,

Sen-i Gakkaishi, 46, (1990).

- 9) "Gas Transport Properties in Polycarbonate Films Having Varied Unrelaxed Volume"

Hisao Hachisuka, Hiroshi Takizawa, Yoshiharu Tsujita, Akira Takizawa, and Takatoshi Kinoshita,

Polymer, to be submitted.

- 10) "Gas Transport Properties of Various Annealed Polyimide Films"

Hisao Hachisuka, Yoshiharu Tsujita, Akira Takizawa, and Takatoshi Kinoshita,

J. Polym. Sci. Phys. Ed., to be submitted.