

高分子の化学構造と  
気体透過性の関係に関する研究

廣 瀨 卓 司

①

# 高分子の化学構造と 気体透過性の関係に関する研究

廣瀬 卓司

## 目次

	頁
第1章 緒言	
1. 1 はじめに	1
1. 2 研究の目的	2
1. 3 本論文の構成	3
第2章 背景	
第1節 気体透過の現象論	5
第2節 高分子中への気体収着	8
2. 2. 1 ゴム状高分子	8
2. 2. 2 ガラス状高分子	9
第3節 高分子中への気体の拡散	13
2. 3. 1 ゴム状高分子	13
2. 3. 2 ガラス状高分子	15
2. 3. 3 二元収着モデルとマトリックスモデル	17
第4節 高分子中への気体拡散モデル	18
2. 4. 1 分子モデル	19
2. 4. 2 自由体積モデル	19
第5節 気体透過性能に影響を及ぼす因子	23
2. 5. 1 相転移温度の影響	23
2. 5. 2 高分子構造の影響	24
2. 5. 3 結晶の影響	24
2. 5. 4 透過気体の影響	25
2. 5. 5 その他の因子	26
第3章 実験方法	
第1節 試料	27
3. 1. 1 試薬	27
3. 1. 2 高分子	27
3. 1. 3 気体	34
3. 1. 4 製膜	34
第2節 気体透過実験	34
3. 2. 1 低圧気体透過実験	34
3. 2. 2 高圧気体透過実験	38
第3節 気体収着実験	40
3. 3. 1 重量法低圧気体収着実験	40
3. 3. 2 重量法高圧気体収着実験	41

3. 3. 3	容積法高圧気体取着実験	41
第4節	物性測定	44
3. 4. 1	比容と膨張係数	44
3. 4. 2	密度	44
3. 4. 3	ガラス転移温度	44
3. 4. 4	分子量	45
3. 4. 5	元素分析	45
3. 4. 6	d-幅	45
3. 4. 7	相転移	45
3. 4. 8	非線形最小二乗法	45
第4章	ポリホスファゼン中への気体輸送	
第1節	ポリ[ビス(トリフルオロエトキシ)ホスファゼン]	46
4. 1. 1	はじめに	46
4. 1. 2	熱物性と高次構造	46
4. 1. 3	T(1)転移以下の気体透過挙動	47
4. 1. 4	PTFEPの特徴	47
4. 1. 5	T(1)転移以上の気体透過挙動	52
4. 1. 6	側鎖の影響	54
4. 1. 7	まとめ	55
第2節	ポリアルコキシホスファゼン	56
4. 2. 1	はじめに	56
4. 2. 2	熱物性と高次構造	56
4. 2. 3	輸送パラメータ	56
4. 2. 4	拡散性と溶解性	60
4. 2. 5	まとめ	62
第3節	芳香環を含むポリホスファゼン	62
4. 3. 1	はじめに	62
4. 3. 2	熱物性と高次構造	62
4. 3. 3	輸送パラメータ	62
4. 3. 4	まとめ	65
第4節	側鎖構造と気体輸送挙動	65
4. 4. 1	はじめに	65
4. 4. 2	溶解性	65
4. 4. 3	拡散性	67
4. 4. 4	透過選択性	67
4. 4. 5	まとめ	68
	輸送パラメータ一覧	70

第5章	ポリカルボン酸ビニル中への気体輸送	
第1節	ポリ安息香酸ビニル	75
5. 1. 1	はじめに	75
5. 1. 2	熱物性と高次構造	75
5. 1. 3	輸送パラメータ	76
5. 1. 4	溶解・拡散性	77
5. 1. 5	高圧気体収着挙動	80
5. 1. 6	履歴現象	83
5. 1. 7	低圧二酸化炭素収着挙動	84
5. 1. 8	暴露効果	85
5. 1. 9	まとめ	88
第2節	安息香酸ビニル-酢酸ビニル共重合体	89
5. 2. 1	はじめに	89
5. 2. 2	熱物性と高次構造	89
5. 2. 3	輸送パラメータ	91
5. 2. 4	共重合比依存性	92
5. 2. 5	まとめ	95
第3節	ポリシクヘキサソルボン酸ビニル	96
5. 3. 1	はじめに	96
5. 3. 2	低圧二酸化炭素収着挙動	96
5. 3. 3	輸送パラメータ	97
5. 3. 4	高圧気体収着挙動	101
5. 3. 5	まとめ	104
第4節	ポリメチル安息香酸ビニル	104
5. 4. 1	はじめに	104
5. 4. 2	熱物性と高次構造	105
5. 4. 3	輸送パラメータ	105
5. 4. 4	まとめ	109
第5節	気体輸送挙動と物性の関係	109
5. 5. 1	はじめに	109
5. 5. 2	気体拡散性と自由体積との関係	109
5. 5. 3	溶解性	111
5. 5. 4	透過選択性	113
5. 5. 5	まとめ	114
第6節	ガラス状高分子におけるタイムラグ法	115
5. 6. 1	はじめに	115
5. 6. 2	二酸化炭素透過挙動	115
5. 6. 3	低圧二酸化炭素収着挙動	116
5. 6. 4	透過係数と遅れ時間の圧力依存性	118
5. 6. 5	見かけの拡散係数と平均拡散係数	119

5. 6. 6	まとめ	120
	輸送パラメータ一覧	121
第6章	ポリイミド中への気体輸送	
6. 1	はじめに	129
6. 2	気体透過挙動	129
6. 3	気体収着挙動	131
6. 4	拡散性	136
6. 5	ポリイミドの化学構造と気体輸送	140
6. 6	まとめ	140
第7章	総括	142
参考文献		144
発表論文		153
謝辞		154

## 1.1 はじめに

幾つもの著書・論文から知れるように、最近30年間における高分子膜を利用した気体分離技術の進歩には著しいものがある<sup>1-3)</sup>。1960年代に、実験室あるいは試験工場の規模で研究・開発が行われていた膜分離技術は、現在幾つもの設備が建設され、工業的に利用されるまでに至っている。それらは混合気体からの水素(H<sub>2</sub>)や二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)あるいはメタン(CH<sub>4</sub>)の分離が主な対象であるが、更に空気中の酸素と窒素(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)の分離や混合気体からの酸性気体の除去など、幾つかの膜工程の検討が続けられている。近年の高分子膜気体分離技術の進歩の大きな要因として、次の二点が挙げられる。その一点は、高分子中への気体透過・吸着挙動と高分子膜物性の研究であり、他の一点は、高分子膜加工技術の進歩である。こうした気体透過現象に関する研究と分離技術の発展の様子を簡単に整理したい。

高分子中への気体透過現象は既に約150年以上前に見出され<sup>4)</sup>、これが「溶解-拡散」機構で説明されることも早くから知られていた<sup>5-8)</sup>。しかし、本格的な研究は1940年代にBarrer<sup>10, 11)</sup>、van Amerongen<sup>12, 13)</sup>等によって始められ、その後Rogersら<sup>14, 15)</sup>、Meares<sup>16, 17)</sup>、Fujitara<sup>18, 19)</sup>の他多くの研究者が種々の高分子-気体系について透過・吸着実験を行った<sup>20-24)</sup>。気体透過過程、従って「溶解-拡散」過程が容易に理解されるゴム状高分子、ガラス転移温度T<sub>g</sub>が室温あるいは観測温度Tより低い(T>T<sub>g</sub>)高分子、については、分子論的な拡散機構の研究も早くから行われた。

これに対して、ガラス状高分子(T<T<sub>g</sub>)中への気体透過挙動はゴム状高分子に比較して複雑で、詳細な研究は1950年代末、Barrerら<sup>25)</sup>が圧力軸に対して凹型の吸着等温線に「二元吸着モデル」式を適用して以降に定量的な研究が進んだと思われる。Michaelsら<sup>22, 23, 26)</sup>やViethら<sup>27)</sup>は、二元吸着モデルに基づいてガラス状高分子中への気体吸着挙動から拡散挙動へと研究を展開し、更にPaul<sup>28)</sup>、Petropoulos<sup>29)</sup>やPaulとKoros<sup>30)</sup>により幾つかのモデルが提唱されるに至り、大きく発展した。現在、ガラス状高分子-気体系の気体透過過程の多くは、こうして検討が進められてきた二元吸着モデルと二元輸送モデルによって解析・研究されている<sup>31-41)</sup>。最近、ゴム状高分子とガラス状高分子を区別しないマトリックスモデルがRaucherとSefcikらにより提唱され、一・二のガラス状高分子中へのCO<sub>2</sub>の吸着および拡散過程の記述が行われた<sup>42, 43)</sup>。二元吸着・輸送モデルやマトリックスモデルを用いることにより、ガラス状高分子中への気体吸着・拡散挙動と製膜溶媒、熱履歴、CO<sub>2</sub>への曝露等の及ぼす影響が定量化され、一層高分子膜物性の理解が深まったと言える。現在、種々の気体分離用膜工程に用いられている高分子のほとんどがガラス状高分子であることを考えると、近年の高分子研究が果たした貢献は大きい。しかし、ガラス状

高分子中への気体の拡散過程およびその機構が十分解明されたとは言えず、また高分子の気体透過挙動とその一次構造、即ち化学構造との関連についての系統的な研究は緒についたばかりである<sup>44-51)</sup>。

一方、実用的な気体分離工程はより高い気体透過性が要求されるため、気体分離用高分子膜はより薄く、モジュールの単位体積当りの膜面積がより大きくなるよう加工されることが必要である。スパイラル型平膜やホローファイバーは単位体積当りの膜面積を大きくするための加工技術であり、薄膜化の手法としてラミネート膜や非対称膜が開発された<sup>1, 2, 5)</sup>。現在使用されている種々の不均質膜、複合膜の有効厚みは1000Å程度と非常に薄い。

前述のように、気体分離膜として利用されている高分子は主にガラス状高分子で、その多くはエンジニアリングプラスチックと呼ばれ本来他の目的（耐熱性、高強度等）のために開発されたものである。これらの高分子膜は一般に、ある気体の他の気体に対する選択性は高いものの透過性は低い。このような高分子が利用されるようになった背景には、上記の高分子加工技術の発展が大きく貢献している。

しかし、こうした加工技術の進歩に負った気体透過量の向上はすでに限界にまで達し、今後の高分子による気体分離工程の進歩は、その多くを特定の用途へ向けた新しい高分子の開発に依存すると予想される。現在新たな高分子の開発が精力的になされているが、その指針となる基礎的な高分子の化学構造と気体の透過性、吸着・拡散挙動の関係は十分には明らかにはされていない。即ち、気体分離用高分子は、混合気体中の目的とする気体に対し、高い透過性と高い選択性を合わせ持つものであることが期待されるが、透過性を向上させる因子、また透過選択性を高める因子の解明は未だ不十分と思われる。

## 1. 2 研究の目的

本研究の目的は、高分子の化学構造と気体透過性の関係を調べ、高分子設計あるいは化学構造からの気体溶解性・拡散性の予測に用い得る基礎的知見を得ることにある。この目的のため、基本骨格の異なった三種類の高分子系の化学構造と気体透過性の関係について調べた。ポリホスフェゼンは多くがゴム状高分子であり、種々の構造や官能基が側鎖に容易に導入できる。従って、高分子の構造と気体透過性の関係を幅広く、真空タイムラグ法から得られる各輸送パラメータによって正確に比較できることから選んだ。ポリカルボン酸ビニルは、ゴム状態とガラス状態における透過挙動を調べることが可能である。従って、 $T_g$ 上下における変化や相違を比較することにより、ガラス状高分子中への気体透過性に及ぼす化学構造の影響とその要因を明らかにする目的のために選んだ。最後に、新しい気体分離用高分子素材として期待されているポリイミドの気体吸着・透過挙動を調べ、化学構造と気体透過挙動の特徴との関係を明らかにすることを目的としている。本研究の結果をまとめることにより、より合目的な気体分離膜用高分子素材の定性的な設計指針が得られものと考えられる。

### 1. 3 本論文の構成

高分子膜の気体透過性は透過係数 $P$ 、即ち、単位圧力勾配下での単位面積、単位厚みの高分子を単位時間当り透過する気体量によって表わされる。気体透過は、現象論的観点からは前述のように「溶解-拡散」機構によって生じると考えられ、 $P$ は熱力学的因子である溶解度係数 $S$ と動力学因子である拡散係数 $D$ との積で表わされる<sup>1, 2, 5, 8, 9, 10</sup>。従って、高分子膜の化学構造と気体透過性の関係を明らかにするには、 $P$ に対する $D$ と $S$ の影響を分けて検討する必要がある。本論文の構成と共に、 $D$ および $S$ を求めるために各高分子系に適用した実験方法を以下に簡単に述べる。

第2章において、高分子中への気体透過過程を理解するために、溶解(収着)過程と拡散過程を各々ゴム状高分子とガラス状高分子について現象論的に整理した。また、第4章以降の考察に参考とする拡散モデルと気体透過過程に影響を及ぼす諸因子についても整理した。

第3章には、本研究に用いた高分子試料の調製方法と気体透過・収着実験方法およびその他の高分子物性の測定方法について記述し、平均分子量や熱物性の一部をまとめて示した。

第4章において、側鎖の化学構造の異なった数種類のゴム状ポリホスファゼン中への種々の気体の輸送パラメータ、 $P$ 、 $D$ 、 $S$ の各係数とその温度依存性、の比較を行うことにより、ゴム状高分子の化学構造と気体透過性との関係について考察した。

ゴム状高分子中への多くの気体の溶解挙動はHenryの法則で記述され、 $D$ に濃度依存性が見られない。このような高分子-気体系については真空タイムラグ法による透過実験を行うことにより、透過の定常状態から $P$ が、遅れ時間 $\theta$ から(式 1.1)を用いて $D$ 、また $P$ と $D$ から(式 1.2)を用いて $S$ が求められる<sup>8, 9, 10</sup>。

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (\text{式 1.1})$$

ここで $l$ は用いた高分子膜の膜厚を示す。

$$S = \frac{P}{D} \quad (\text{式 1.2})$$

すべてのポリホスファゼン-気体系について真空タイムラグ法を適用した。

第5章においては、側鎖エステル部分の異なる数種類のポリカルボン酸ビニル中への気体の透過性と、二種類のポリカルボン酸ビニル中への気体収着量を $T_g$ 上下において求め、輸送パラメータの変化と高分子間の比較から、ガラス状

高分子の化学構造と気体透過性の関係を考察した。

ガラス状高分子については、溶解度がHenryの法則に従わないため、上述の真空タイムラグ法のみからは、原理的にP, D, Sの各係数は決定できない。しかし、T<sub>g</sub>の比較的低い高分子においては二元吸着モデル(式 2.14参照)の原因となる未緩和体積が少ないため、多くの気体については実験誤差の範囲内でゴム状高分子と同様遅れ時間から見かけの拡散係数D<sub>a</sub>が、PとD<sub>a</sub>の比から見かけの溶解度係数S<sub>a</sub>が得られる。室温においてガラス状高分子であるポリカルボン酸ビニルについては、未緩和体積を少なくした測定条件下真空タイムラグ法を適用した。尚、真空タイムラグ法で得られた各係数の信頼性を確認するため、未緩和体積の多いポリエチレンテレフタレート(PET)を用いて、透過と吸着実験をCO<sub>2</sub>について行った。即ち、Pと吸着実験から求められる平均溶解度係数 $\bar{S}$ を用いて(式 1.3)から得られる定常状態の(平均)拡散係数 $\bar{D}$ とD<sub>a</sub>との比較を行った。

$$\bar{D} = \frac{P}{\bar{S}} \quad (\text{式 1.3})$$

第6章においては、幾つかのポリイミド中へのCO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>の透過性と吸着量を測定し、他のガラス状高分子の結果と比較することにより、ポリイミドの構造と気体輸送挙動の特徴について考察した。

T<sub>g</sub>の高いガラス状高分子中への気体輸送に係わる各係数を、透過実験のみから求めることはできない。二元吸着モデル(式 2.14参照)によると、T<sub>g</sub>が高くなるほど未緩和体積が増し、溶解および拡散分子中に占めるLangmuir吸着分子の割合が増すからである。現在、こうした高分子-気体系の輸送現象の解析には、平衡気体吸着量CとPの圧力依存性に二元吸着モデル、二元輸送モデル(式 2.28参照)を適用することが多い。ポリイミド中への気体透過実験および吸着実験の結果は、すべて二元吸着・輸送モデルによって解析した。

第7章『総括』では、本研究の結果をまとめると共に、気体分離用高分子素材の設計指針と今後の課題を挙げた。

非多孔性の均一な高分子膜中への気体透過現象は、一般に「溶解-拡散」機構で説明されるが<sup>6, 7-9, 12, 13</sup>、その過程は複雑である。即ち、高分子膜の片側に気体を供給すると、次の①～③の現象が連続的に生じ、気体は高分子膜の反対側へ透過する<sup>13</sup>。

- ① 気体が供給された高分子界面から溶解する . . . 取着過程
- ② 気体分子が高分子膜中を拡散・移動する . . . 拡散過程
- ③ 気体が高分子膜の反対側界面から放出される . . . 脱着過程

ここで取着後から脱着までの間、透過分子は液体状態に近い状態にあると考えられている。従って、「気体透過」は高分子膜を介した輸送現象の全過程を指し、この間に透過分子の気体-液体-気体の状態変化を伴う。一方、「拡散」は上の②の過程、つまり高分子中での液体状態に相当する透過分子の移動に限られる。

高分子膜中への気体透過性は、幾つもの因子に影響される。透過気体分子の大きさ・形状・化学的性質ならびに高分子の物理的・化学的性質はその主なものであるが、温度や溶解気体の濃度等の影響も大きい<sup>7, 14</sup>。各実験条件下、これら幾つもの因子が高分子膜に特有の気体透過性能を付与している。高分子膜の化学構造と気体透過性の関係を明らかにするには、透過現象を理解すると同時にこれらの因子が及ぼす影響を考慮することも必要である。このために本章では、先ず高分子中への「溶解-拡散」機構に基づく気体透過の現象論的な記述と、温度および供給気体の圧力(濃度)の影響を整理した。次に、気体の拡散モデルと、透過過程に影響を及ぼす因子のうちの主なものについてまとめた。

### 第1節 気体透過の現象論

高分子膜中への気体の拡散を、「濃度勾配により生ずる物質移動」と考えると、透過量 $J$ はFickの第一法則で記述できる<sup>12, 13</sup>。

$$J = -D(C) \cdot \nabla C \quad (\text{式 2.1})$$

ここで $D$ は拡散係数であり、一般に透過分子の濃度 $C$ の関数となる。本研究の透過実験の場合のように、均質な高分子膜について次元方向のみの拡散を考えると、(式 2.1)は次のように書換えられる。

$$J = -D(C) \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{式 2.2})$$

一方、透過気体の濃度分布は、Fickの第二法則から次元方向の拡散の場合次式で表わされる<sup>12, 13</sup>。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} [D(C) \frac{\partial C}{\partial x}] \quad (\text{式 2.3})$$

円柱状あるいは球状高分子中への気体透過の場合も同様にして、多次元関数で記述される<sup>1, 5, 52, 53)</sup>。

透過量 $J$ を単位膜厚当りの圧力差で割った値を透過係数 $P$ と定義すると、高分子膜の両側の圧力差を $\Delta p$ 、高分子膜圧を $l$ として次のように表わされる。

$$P = \frac{J}{\Delta p/l} \quad (\text{式 2.4})$$

一方、溶解した気体の濃度 $C$ はその高分子中への溶解度と供給された圧力 $p$ により決まる<sup>1, 5, 52, 53)</sup>。

$$C = S(C)p \quad (\text{式 2.5})$$

ここで $S$ は溶解度係数であり、やはり一般に濃度の関数である。但し、(式 2.5)は吸着(溶解)平衡においてのみ成立する。

膜厚 $l$ の均質な高分子膜に、一定温度条件下、圧力差( $p_h - p_l$ )の気体が供給された場合、定常状態での透過量 $J_s$ は(式 2.2)、(式 2.4)および(式 2.5)により次のように表わされる<sup>1, 5, 52, 53)</sup>。

$$J_s = \frac{P(C)(p_h - p_l)}{l} \quad (\text{式 2.6})$$

ここで

$$P(C) = \bar{D}(C)\bar{S}(C) \quad (\text{式 2.7})$$

$P$ は定常状態の透過係数である。また、 $\bar{D}$ は平均拡散係数、また $\bar{S}$ は平均溶解度係数と呼ばれ、各々次の式で定義される。

$$\bar{D}(C) = \left[ \int_{C_1}^{C_h} D(C) dC \right] / (C_h - C_1) \quad (\text{式 2.8})$$

$$\bar{S}(C) = \frac{C_h - C_1}{p_h - p_l} \quad (\text{式 2.9})$$

ここで $C_h$ 、 $C_1$ は、それぞれ $p_h$ 、 $p_l$ の圧力と平衡状態にある膜界面での溶解気体の濃度である。高分子膜の気体透過性能は $P$ (あるいは $J_s$ )によって評価されるが、これらは一般に透過分子の濃度あるいは圧力に依存する。そしてその濃度(圧力)依存性は、(式 2.7~2.9)から明らかなように $\bar{D}$ および $\bar{S}$ の濃度(圧力)依存性により決定される。従って、高分子膜の評価、更に気体輸送あるいは透過機構の理解には、各係数の測定と同時に $\bar{D}$ 、 $\bar{S}$ の濃度(圧力)依存性について考察する必要がある。

吸着(溶解)過程、拡散過程とも、高分子-気体系の温度 $T$ とその高分子の $T_g$ の関係によって異なることが知られている<sup>5, 54)</sup>。温度と比容の関係を模式的

に図 2.1に示したが、高分子が $T_g$ 以上の温度( $T \geq T_g$ )、即ちゴム状態にある場合、高分子鎖セグメントの動きが比較的自由に、物理的条件の変化に短時間で対応できる。従って、温度変化あるいは供給気体の圧力変化に対しても、高分子は速やかに新しい平衡状態へ移行できる。これに要する時間は気体が拡散に要する時間より十分に短く、透過気体は高分子中において単一のモードで存在すると考えられている。

これに対し、高分子が $T_g$ 以下の温度( $T < T_g$ )、即ちガラス状態にある場合、高分子鎖セグメントの動きは制限され、透過気体の周囲の環境を均一にするには長い時間を必要とする。また、ガラス状態の高分子自体が、一般的には実験時間範囲内で真の平衡状態に達しておらず、未緩和な部分(未緩和体積)を有する(図 2.1参照)。この不均質さが、透過気体の取着および拡散におけるモードの多様性を生じさせると考えられている<sup>5, 6, 8, 9</sup>。

第2節と第3節に、CあるいはSとDの濃度(圧力)依存性ならびに温度依存性をゴム状高分子とガラス状高分子に分けて整理する。

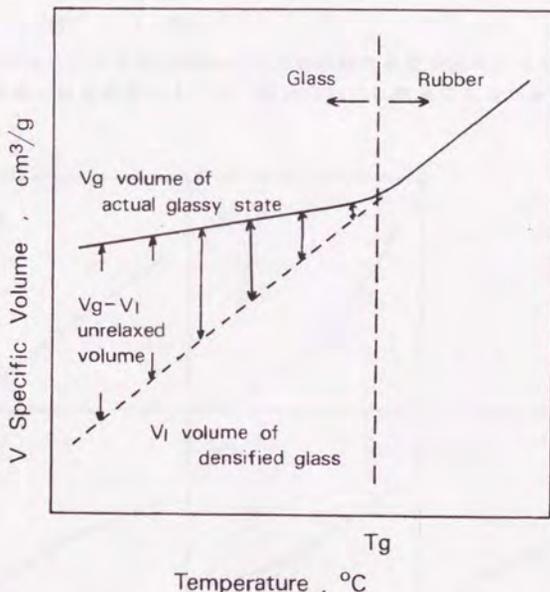


Figure 2.1 Schematic representation of the relationship between temperature and specific volume of a polymer.

## 第2節 高分子中への気体吸着

### 2. 2. 1 ゴム状高分子

#### 1) 濃度(圧力)依存性

ある温度において、圧力 $p$ の気相と平衡状態にある高分子中の溶解気体の濃度 $C$ は、前述のように次式で表わされる<sup>1, 5, 6, 2, 53)</sup>。

$$C = S(C)p \quad (\text{式 2.5})$$

$S$ は気体および高分子の性質により決まり、一般的には濃度の関数である。これまで知られている高分子-気体系の吸着等温線、即ち、 $C$ と $p$ の関係の主なものを図 2.2 に示してある。ゴム状高分子中へ気体が溶解する場合、その等温線は直線(図 2.2(a))か圧力軸に対して凸(図 2.2(b))となる。

吸着等温線が直線となるのは、吸着量がHenryの法則に従う場合であり、この時

$$S(C) = S(0) \quad (\text{一定}) \quad (\text{式 2.10})$$

となる。 $S(0)$ は、圧力が零の極限における溶解度係数を示す。これは、実験温度 $T$ がその気体の臨界温度 $T_c$ より高い場合( $T > T_c$ )に普通に見られる<sup>6, 66-68)</sup>。

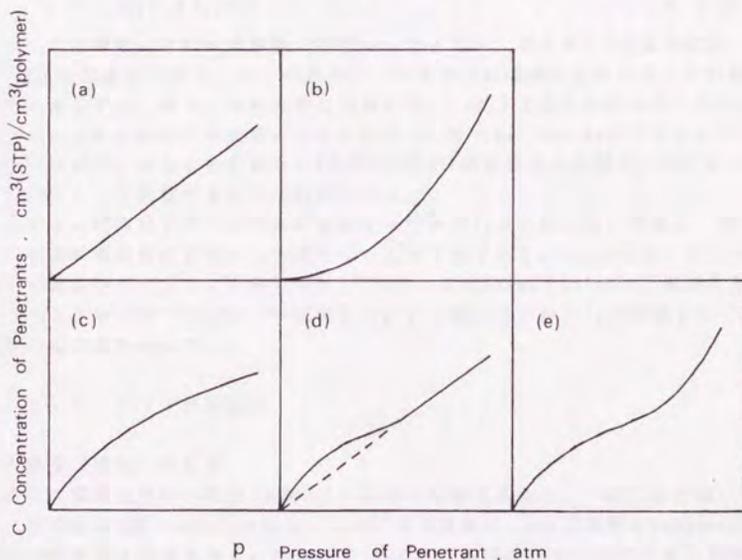


Figure 2.2 Schematic representation of typical sorption isotherms.

一方、吸着等温線が圧力軸に対して凸となるのは、高分子中への気体の溶解度が高く、高分子が溶解気体によって可塑化される場合<sup>11, 18, 19, 20, 59-61)</sup>、多くは実験温度が気体の臨界温度に近い( $T \approx T_c$ )か低い( $T < T_c$ )場合である。この型の吸着等温線はFlory-Hugginsの式<sup>62)</sup>で記述される。

$$\ln(p/p_0) = \ln(v) + (1-v) + \chi(1-v)^2 \quad (\text{式 2.11})$$

ここで、 $p$ は実験圧力、 $p_0$ は透過分子の蒸気圧であり、 $v$ は溶解気体の体積分率、また $\chi$ はFlory-Hugginsの係数と呼ばれる定数である。溶解気体の濃度が低い場合、SuwandiとStern<sup>63)</sup>によって導かれたように、吸着等温線は濃度の指数関数として次式でも記述できる。

$$C = [S(0)\exp(\sigma C)]^p \quad (\text{式 2.12})$$

ここで $\sigma$ は濃度依存性を表わす定数である。その他非極性高分子中へ水蒸気が吸着すると、溶解した水分子の会合によって図 2.2(b)の吸着等温線を示す場合もある<sup>24, 61, 63)</sup>。

## 2) 温度依存性

$S$ の温度依存性は、比較的狭い温度範囲内において次のようにvan't Hoffの式で表わされる<sup>10, 12, 14, 16, 22, 67)</sup>。

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_s/RT) \quad (\text{式 2.13})$$

ここで $S_0$ は定数、 $\Delta H_s$ は溶解熱(溶解エンタルピー)であり、 $R$ は気体定数、また $T$ は絶対温度である。多くの高分子-気体系では温度の上昇に伴いその溶解度は減少する。即ち、溶解過程は発熱を伴い、従って $\Delta H_s$ の値は負となる。しかし、 $\Delta H_s$ は高分子の性質に大きく依存し、また $H_2$ , He, Ne等の小さな気体では符号が正となることが多い。 $S$ が濃度(圧力)依存性を示す場合、(式 2.13)は $S(0)$ について記述するのが一般的である。

あるゴム状高分子中への気体の溶解度は気体の $T_c$ の上昇と共に増加し、従って $T_c$ を溶解度係数の目安として用いることが可能である。Sternらは、ポリエチレンおよびシリコンゴム中<sup>64, 65)</sup>への、またStielとHarnishは融解状態のポリスチレン中<sup>66)</sup>への、 $S$ や臨界圧力 $p_c$ との積( $S \cdot p_c$ )が $T/T_c$ の関数として表わされることを示した。

## 2. 2. 2 ガラス状高分子

### 1) 濃度(圧力)依存性

ガラス状高分子中へ吸着(溶解)した気体の吸着等温線は、一般に圧力軸に対して凹の曲線(図 2.2(c))となる。この吸着等温線は、Henry溶解とLangmuir吸着式の和で良く記述される。Barrer<sup>25)</sup>によって提唱されたこの考えは二元吸着モデルと呼ばれ、これまで数多くのガラス状高分子-気体系に適用されてきた<sup>26-41, 48, 58, 60)</sup>。

$$\begin{aligned}
 C &= C_D + C_H \\
 &= k_D p + \frac{C_H' b p}{1 + b p}
 \end{aligned}
 \quad (\text{式 2.14})$$

ここで  $C_D$  は Henry 則に従って溶解した気体量を示し、 $C_H$  は Langmuir 吸着式で記述される取着量である。後に、Michaels らが  $C_H$  の物理的意味付けを行った<sup>70)</sup>。即ち、Langmuir 吸着はガラス状高分子中に存在する未緩和体積部分(ミクロポイド)に起こるとし、 $C_H'$ 、 $b$  を各々未緩和体積部分の Langmuir 吸着における最大吸着量(Langmuir 吸着能)および高分子と気体の親和性を示す定数とした。尚、 $k_D$  は Henry の法則に関する定数であり、(式 2.10)あるいは(式 2.12)の  $S(0)$  に相当する。

ガラス状高分子-蒸気系の ( $T \leq T_g$  の場合)においては、取着に伴い高分子が大きく可塑化されることがよく知られており、取着等温線は図 2.2(e) のようになる。即ち、低い供給圧力では圧力軸に対して凹となるが、やがて高分子の可塑化に伴って凸型へと変化する<sup>20, 67-70)</sup>。水蒸気を取着しても同様の取着等温線となる場合があるが、この場合には溶解した水の会合が加わってくと考えられている<sup>24, 61, 63, 67, 71-73)</sup>。Mauze と Stern は、このような取着等温線を示す系の解析に二元取着モデルを拡張した次の式を提出している<sup>74)</sup>。

$$\begin{aligned}
 C &= C_D + C_H \\
 &= [k_D \exp(\sigma C)] p + \frac{C_H' b p}{1 + b p}
 \end{aligned}
 \quad (\text{式 2.15})$$

この式と同様の考えから誘導される拡散の式を用いて、アクリロニトリル中への水の取着と透過およびポリビニルクロリド(PVC)中へのビニルクロリドモノマー(VCM)の取着・透過挙動を解析するのに成功している<sup>74, 75)</sup>。

最近、Chiou ら<sup>76)</sup>、Kamiya ら<sup>77)</sup> によって、取着量が圧力軸に対して凹の曲線からその延長が原点を通る直線へと変化する取着等温線(図 2.2(d))が、幾つかの高分子と  $\text{CO}_2$  の系において見出された。図 2.2(d) と (e) の違いは、溶解気体による高分子の可塑化の程度の違いと考えられる。図 2.2(d) および (e) で示される取着等温線に対して、取着気体の可塑化効果を考慮し、二元取着モデルを修正したより一般的な次式が Kamiya らによって提出され<sup>80)</sup>、二・三のガラス状高分子- $\text{CO}_2$  系に適用されている<sup>70, 78)</sup>。

$$\begin{aligned}
 C &= C_D + C_H \\
 &= [k_D \exp(\sigma C)] p + \frac{C_H' (1 - C^*/C_g) b p}{1 + b p}
 \end{aligned}
 \quad (\text{式 2.16})$$

ここで

$$C^* = C_D + f \cdot C_H \quad (0 < f < 1) \quad (\text{式 2.17})$$

$f$  は、Henry 溶解分子の高分子に対する可塑化能を基準とした場合の Langmuir 吸着分子の可塑化能を示す定数であり、従って  $C^*$  は高分子の可塑化に寄与する有

効濃度と呼ばれている<sup>8,9)</sup>。C<sub>no</sub>'は、高分子が溶解度零の状態において有するLangmuir吸着能である。σは(式 2.11)のパラメータと、k<sub>0</sub>, bは(式 2.14)と同様に定義される定数である。また、C<sub>g</sub>はガラス転移濃度と呼ばれ、CがC<sub>g</sub>に達した時ガラス状高分子はゴム状態へ転移し(式 2.16)の第二項C<sub>n</sub>は零となる。ガラス転移後、即ちC ≥ C<sub>g</sub>においては、二元吸着モデルの定義からも(式 2.16)の第二項は存在せず第一項のみで記述される。

ChiouとPaulも同様に吸着気体による高分子の可塑性を考慮し<sup>7,9)</sup>、図 2.1(d)の吸着等温線を(式 2.14)のC<sub>n</sub>を次のように修正することにより記述されるとした。

$$C_n' = \frac{C_{no}'(T_g - T)}{T_{g0} - T} \quad (\text{式 2.18})$$

ここでT<sub>g0</sub>とT<sub>g</sub>は各々吸着気体の濃度が零、および濃度Cの吸着気体が存在する場合の高分子のガラス転移温度であり、C<sub>no</sub>'は(式 2.16)と同じである。

Kamiyaらの式(式 2.16, 2.17)においてもChiouとPaulの式(式 2.18)においても、高分子の可塑性によりLangmuir吸着能が減少する、としている点で本質的に同等であると言える。ただし、これらの式とMauzeとSternのモデル(式 2.15)とは、前者では吸着量の増加に伴うガラス状態からゴム状態への状態変化を考慮しているのに対し、後者では形式上高分子がガラス状態を保つとしている点で異なる。

これまで二元吸着モデルとその拡張モデルについて述べてきたが、ガラス状高分子中への気体の吸着挙動を現象論的に記述する主なモデルの一つとして、他にマトリックスモデルと呼ばれるものがある。これはRaucherやSefcikらによって提案されたモデル<sup>12, 13)</sup>で、CO<sub>2</sub>に暴露された、あるいはトリクレジルホスフェートの吸着したPVC中への気体の輸送挙動と核磁気共鳴(NMR)スペクトルとの比較に基づいている。即ち、高分子の骨格にある炭素原子の緩和時間とCO<sub>2</sub>等の気体の透過係数、あるいは拡散係数とがよく対応し、常に一種類の緩和時間しか観測されなかった。こうした実験結果から、二元吸着モデルの考えを否定し、高分子と一種類の吸着分子との相互作用がその吸着および透過係数を決定するとした。このモデルによれば吸着等温線は次式で表わされる。

$$C = \sigma_0 \exp(-\alpha C) p \quad (\text{式 2.19})$$

ここでσ<sub>0</sub>、αは定数であり、σ<sub>0</sub>は供給圧力pが零の極限における溶解度を、αは高分子と吸着分子との相互作用を表わす。

## 2) 履歴現象

ガラス状高分子-蒸気系、特に水酸基を持つ高分子と水蒸気系、においては吸着と脱着過程の間に履歴現象が観測されることが以前から知られている<sup>71, 72)</sup>。Kamiyaらはガラス状高分子中へのCO<sub>2</sub>やC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>等の有機気体の吸着等温線においても同様の履歴を幾つか見出した<sup>88, 77)</sup>。室温付近でのN<sub>2</sub>の取

着等温線およびゴム状高分子においてはこうした履歴現象が見られないことから、これも起着気体による高分子の可塑化に起因すると考えられている。前述のように、ガラス状態においては高分子鎖の動きが束縛されており、起着気体による可塑化の程度や過程、即ち緩和速度が起着量や脱起着過程に依存するためである。この起着および脱着等温線は(式 2.15)における $C_{H_0}'$ あるいは $C_g$ の値が各々異なるものとして記述でき、Kamiyaらは $C_{H_0}'$ の変化とした解析場合の結果を報告している<sup>78)</sup>。

### 3) 温度依存性

二元起着モデルの(式 2.14)における平衡定数 $k_D$ と $b$ の温度依存性は、Korosらによってvan't Hoffの式で表わされると報告されている<sup>84)</sup>。

$$k_D = k_{D_0} \exp(-\Delta H_D/RT) \quad (\text{式 2.20})$$

$$b = b_0 \exp(-\Delta H_b/RT) \quad (\text{式 2.21})$$

ここで $k_{D_0}$ 、 $b$ は定数、 $\Delta H_D$ 、 $\Delta H_b$ は各々Henry溶解分子およびLangmuir吸着分子の溶解に関するエンタルピーであり、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度である。その後、Korosらは $C_H'$ についても同様のvan't Hoffの式でその温度依存性を記述している(式 2.22)<sup>85)</sup>。

$$C_H' = C_{H_0}' \exp(-\Delta H^*/RT) \quad (\text{式 2.22})$$

$C_{H_0}'$ は定数、 $\Delta H^*$ は見かけの温度依存性を特徴付けるエンタルピーであるが、この式の物理的意味は明らかにされていない。これまで報告されている多くの高分子-気体系において $k_D$ 、 $C_H'$ 、 $b$ のいずれも温度と共に減少し、従って $\Delta H_D$ 、 $\Delta H_b$ 、 $\Delta H^*$ は負の値である。しかし、MauzeとSternは図 2.2(e)型の起着等温線が観測されたPVC-VCMの系を(式 2.15)用いて解析し、正の $\Delta H_b$ を報告している<sup>75)</sup>。

一方、高真空タイムラグ法透過実験から得られる見かけの溶解度係数 $S_e$ の温度依存性も良く報告されており、狭い温度範囲以内においてはvan't Hoffの式で記述されることが多い<sup>16, 17, 29, 44, 81)</sup>。

$$S_e = S_0 \exp(-\Delta H_s/RT) \quad (\text{式 2.23})$$

ここで $S_0$ は定数、 $\Delta H_s$ は見かけの溶解熱であり、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度である。低圧力範囲(1気圧程度以下)の実験では $S_e$ に圧力依存性が見られない気体が多く、このばあい $S_e \approx S$ (真の溶解度係数)とできる。

高分子の $T_g$ 上下における高真空タイムラグ法透過実験の結果、ガラス状態における起着過程が一般的にゴム状態におけるより発熱的、即ち $\Delta H_s(T < T_g) < \Delta H_s(T > T_g)$ であることが知られている。これは、二元起着モデルにおいてその定数のエンタルピー項が負であることが多く、またこれらの定数のうち $b$ 、 $C_H'$ が $T_g$ 以上では存在しないことから理解される。

### 第3節 高分子中への気体の拡散

高分子膜の両側に透過気体の濃度勾配が生じると、この濃度勾配に沿って気体分子の拡散が起る。高分子中への気体の拡散は、溶解した各透過分子の自由な(ランダムな)動きと、その分子の周囲の高分子鎖セグメントの協調的な動きの結果として生じる<sup>9, 10, 11, 12</sup>。

前述のように、拡散過程は現象論的にFickの第一および第二法則で記述され、均質な高分子膜中への一次元の拡散の場合(式 2.2)、(式 2.3)となる<sup>12, 13</sup>。

$$J = -D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{式 2.2})$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial t} [D(C) \frac{\partial C}{\partial x}] \quad (\text{式 2.3})$$

Dは透過気体および膜を形成する高分子の性質により決まるが、更に一般的には濃度に依存する<sup>9, 10, 11, 12</sup>。従ってDの濃度依存性が既知の場合、適当な初期条件および境界条件の下、(式 2.3)をといてC(x, t)が得られる。また、x=lの境界面において(式 2.2)を解くことで気体の透過量が求められる。但し、'l'は高分子膜厚である。

しかし、多くの場合Dの濃度依存性は既知でなく、適当な実験結果と(式 2.3)を用いることで得られる。濃度依存性のある拡散係数を求めるには、透過実験とこれとは独立の平衡吸着実験を行うか、あるいは拡散過程の観測を含めた吸着および脱着実験を行うことが一般的であるが、その他光学的実験等も行われる。拡散係数を決定する実験法および計算方法の詳細は、van Amerongen<sup>14</sup>、CrankとPark<sup>15</sup>、Crank<sup>16</sup>あるいはFrischとStern<sup>17</sup>等多くの研究者によってまとめられている。こうして得られる拡散係数の濃度依存性と温度依存性を、ゴム状高分子とガラス状高分子の各々について巨視的観点から述べる。

#### 2. 3. 1 ゴム状高分子

##### 1) 濃度依存性

ゴム状高分子中へのH<sub>2</sub>, He, Ne等T<sub>c</sub>の低い、形状の小さな気体や溶解度の低い場合の拡散係数は、室温付近の温度においてほとんど濃度(圧力)依存性を示さない<sup>9, 10, 12, 13</sup>。

$$D(C) = D(0) \quad (\text{一定}) \quad (\text{式 2.24})$$

T<sub>c</sub>の低い気体の溶解度が低い理由は高分子との相互作用が小さいことによる。一方、T<sub>c</sub>の高い有機蒸気等のDは、室温付近においても大きな濃度依存性を示し、濃度の指数関数(式 2.25)あるいは一次関数(式 2.26)として良く表わされるが<sup>9, 15, 16, 17, 18</sup>、より複雑な濃度依存性を示す場合も多い<sup>10, 11, 12, 14</sup>。

$$D(C) = D(0)\exp(\alpha C) \quad (\text{式 2.25})$$

$$D(C) = D(0)(1 + \beta C) \quad (\text{式 2.26})$$

ここで $D(0)$ は濃度零における拡散係数、 $\alpha$ 、 $\beta$ は濃度依存性の程度を表わす定数である。

疎水性高分子中への水蒸気の $D$ は、有機蒸気等とは逆に濃度の増加に伴い大きく減少する場合が知られている<sup>8), 10), 12), 14)</sup>。これは、水分子が高分子中においてクラスターを形成するためと考えられている。こうした $D$ の濃度依存性の典型的な幾つかの型を、2.3.2において述べるガラス状高分子の場合も含めて図 2.3に模式的に示してある。

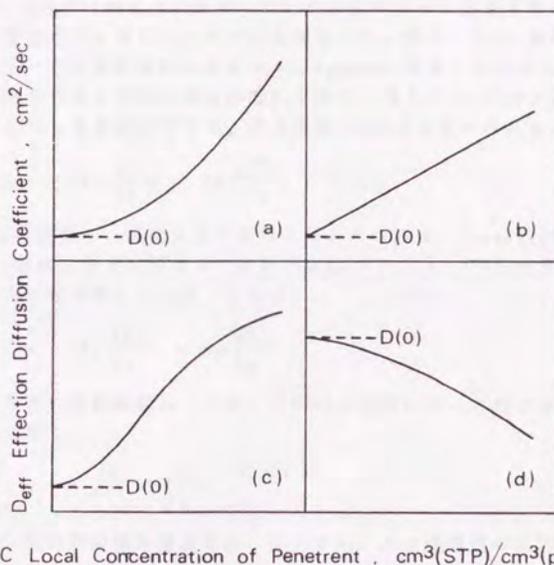


Figure 2.3 Schematic representation of typical concentration-dependent forms for diffusion coefficients.

## 2) 温度依存性

多くの気体において $D$ の温度依存性は、比較的狭い温度範囲以内で温度の指数関数として表わされる<sup>1, 10, 12, 14, 16, 22, 54, 57)</sup>。

$$D = D_0 \exp(-E_a/RT) \quad (\text{式 2.27})$$

$D_0$ は定数、 $E_a$ は拡散の活性化エネルギーであり、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度である。 $D_0$ は拡散の頻度を表わすとされている<sup>16), 54)</sup>。また、 $E_a$ は狭い温度範囲

において一定で、Arrheniusのプロットは直線となる。しかし、より広い温度範囲において $E_a$ は一般に温度の上昇とともに減少し、Arrheniusのプロットは温度軸に対して凹となる<sup>13, 14</sup>。また、有機気体や蒸気の系では、温度軸に対して凹となったり<sup>15, 16, 17</sup>、更に複雑な変化をする場合もある<sup>18, 19</sup>。

## 2. 3. 2 ガラス状高分子

### 1) 濃度依存性

ガラス状高分子では、 $T_g$ の低い、形状の小さな気体の $D$ も広い圧力範囲においては明らかに濃度(圧力)依存性を示す。PaulとKoros<sup>20</sup>は二元吸着モデルに基づき、Paul<sup>21</sup>がすでに提唱していた拡散モデル、完全不動化モデルを次のような仮定の下に修正したモデルを提出した。即ち、Henry溶解した気体は全てがある一定の拡散係数 $D_0$ を持つが、Langmuir吸着した気体はそのうちの $F(0 < F < 1)$ の割合分のみが同じ拡散係数 $D_0$ を持ち、残りの $(1-F)$ 分は拡散しない、とした。こうした仮定の下では、透過係数 $J$ は次式で表わされる。

$$J = -D_0 \frac{\partial C_0}{\partial x} - D_0 \frac{\partial FC_H}{\partial x} \quad (\text{式 2.28})$$

$D_0$ ,  $F$ とも定数で、温度にのみ依存する。上の式は、Langmuir吸着分子の全てがHenry溶解分子とは異なった拡散係数 $D_H = F \cdot D_0$ (一定)を持つ、とも解釈され、次のように書き換えられることも多い。

$$J = -D_0 \frac{\partial C_0}{\partial x} - D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} \quad (\text{式 2.29})$$

この式を有効拡散係数 $D_{eff}$ を用いてFickの法則に従った形に書き換えると、次のようになる。

$$J = -D_{eff}(C) \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{式 2.30})$$

ここで、気体供給側の濃度を $C_b$ 、圧力を $p_b$ 、また透過側の圧力を零とすると、

$$D_{eff}(C_b) = \left[ P(p_b) + p_b \frac{dP}{dp} \right] \Big|_{C_b} \cdot \left( \frac{dp}{dC} \right) \Big|_{C_b} \quad (\text{式 2.31})$$

二元吸着モデルをこの式に適用すると、

$$D_{eff}(C) = \frac{1 + FK/(1 + bp)^2}{1 + K/(1 + bp)^2} \quad (\text{式 2.32})$$

ここで $K = C_H' b / k_D$ であり、 $C_H'$ ,  $b$ ,  $k_D$ は二元吸着モデルにおいて定義された定数である。また、 $p$ は供給側の気体圧力で(式 2.31)における $p_b$ である。(式 2.32)から、ある温度において $D_0$ ,  $D_H$ は一定であるが、実験的に得られる $D_{eff}$ は圧力に依存することが分る。 $D_{eff}$ は多くの気体において図 2.2(c)に示される

ような変化、即ち、圧力と共に増加し、やがて高圧力域において $D_0$ に漸近する。これは、(式 2.29~2.32)に従うと次のように解釈される。低い圧力域においては、取着量 $C_0$ 、 $C_H$ いずれも圧力とともに増加し(式 2.14参照)、各々 $D_0$ 、 $D_H$ の拡散係数で $D_{eff}$ に関与する。しかし、圧力の上昇に伴いLangmuir吸着場所は飽和するため $C_H$ はやがて一定値に近づくが、 $C_0$ は単調に増加する。従って、取着量の多くをHenry溶解分が占め、拡散分子の多くを占めるようになる。 $D_H$ ( $=F \cdot D_0$ )は $D_0$ より小さいため、 $D_{eff}$ は $D_H$ の寄与の減少にともなって増加し $D_0$ の値に漸近することになる。

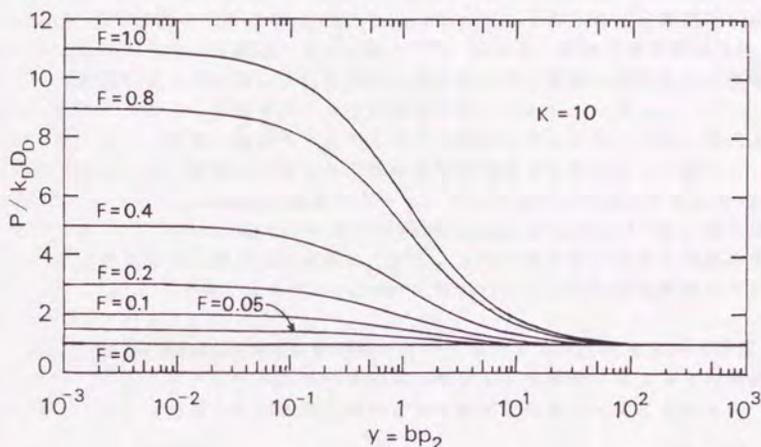


Figure 2.4 Permeability predicted by Eq. 2.33 on the assumption that  $D_0$  is constant.

二元輸送モデルに従うと、透過係数の圧力依存性も既出の五つのパラメータで次式のように表わされる。

$$\begin{aligned}
 P(C) &= k_0 D_0 + \frac{C_H \cdot b}{1 + b p} D_H \\
 &= k_0 D_0 \left( 1 + \frac{F K}{1 + b p} \right) \quad (\text{式 2.33})
 \end{aligned}$$

ここで、 $p$ は供給側の圧力であり、透過側の圧力はやはり無視できる程度に低い場合である。図 2.4には、 $K=10$ の場合の透過係数の圧力依存性を幾つかの $F$ について示してある。PaulとKorosのこのモデルは部分不動化あるいは二元輸送モデルと呼ばれ<sup>30)</sup>、ガラス状高分子中への気体の拡散挙動を良く記述でき、幾つもの実験系に適用されている<sup>31-33, 38, 40, 48)</sup>。

有機蒸気等の $T_c$ が実験温度に近いかそれよりも高い( $T_c \geq T$ )系においては、

透過気体の溶解度が高くなることでガラス状高分子も可塑化され、拡散係数は更に大きな濃度(圧力)依存性を示す<sup>73, 86-88)</sup>。このために上記の二元取着・輸送モデルは修正が必要となり、Sternら<sup>89-91)</sup>およびChiouとPaul<sup>79)</sup>がこれについて報告している。SternとSaxenaは、運動性をもつ分子の拡散係数が濃度の指数関数で表わされるものとして修正を行い、 $D_{eff}$ および有効透過係数 $P_{eff}$ を導いてエチルセルロース中へのアセトンの透過を記述するのに成功している<sup>89, 90)</sup>。最近、ZhouとSternは $D_0$ と $D_H$ が独立の濃度の関数で表わされるとして、SternとSaxenaのモデルを更に改良した式を提出している<sup>91)</sup>。ChiouとPaulは高圧の $CO_2$ 取着によりゴム状態へ可塑化されるブレンドポリマー中への $CO_2$ の拡散透過挙動を、やはりSternとSaxenaのモデルを取入れて実験結果を解析しているが、十分には記述されていない<sup>79)</sup>。彼らは、高分子膜が気体供給側でゴム状態にあるのに対し、低圧(透過)側ではガラス状態にあるという複雑な系であることから、単純なモデルでの記述は難しいとしている。

上に述べた二元取着・輸送モデルおよびその拡張モデルにおいては、形式上拡散過程における二種類の取着モード間の変換は考慮されていない。即ち、Henry則のモードからLangmuir吸着のモード、およびその逆の移行を表わす項を形式上含んでいない。Barrer<sup>92)</sup>およびFredricksonとHelfand<sup>93)</sup>は、各々独自にこの交換項を含む透過式を提案している。これらのモデル式は二元輸送モデル(式 2.29)より複雑となるが、Sadaら<sup>41)</sup>はBarrerのモデルを実験結果の解析に適用している。

一方、RaucherやSefcikらは拡散係数についてもマトリックスモデルで記述している<sup>42, 43)</sup>。マトリックスモデルでは、高分子が溶解分子によって可塑化されることにより拡散係数が次式で表わされる濃度依存性を示すとされる。

$$D(C) = D_0 \exp(\beta C) \quad (\text{式 2.34})$$

ここで $D_0$ 、 $\beta$ 共に定数であり、 $\beta$ は溶解気体が高分子を可塑化させる程度を示す。(式 2.34)は(式 2.25)と同一で、Sefcikら<sup>42, 43)</sup>はこの式がガラス状高分子にもゴム状高分子にも適用できるとしている。この式と前出の溶解度を表わす(式 2.19)とから $P$ の濃度(圧力)依存性は次式で記述される。

$$P(C) = \sigma_0 D_0 \exp(-\alpha C) \exp(\beta C) p \quad (\text{式 2.35})$$

### 2. 3. 3 二元取着モデルとマトリックスモデル

二元取着モデルは1958年にBarrerら<sup>94)</sup>が提出してから、また二元輸送モデル<sup>95)</sup>も1976年に提唱されて以降、多くの研究者によってその有効性が示されてきた。一方、マトリックスモデルは、1983年に発表されてから日が浅いこともあり提案者らによる解析にしか用いられていなかった<sup>42, 43)</sup>。最近Barbariらは、彼らの気体取着および透過実験結果をこの二つのモデルを用いて解析し、両者の比較を行った<sup>44)</sup>。解析結果だけを見る限り、実験結果の定量的な記述において両者の間に大きな差はない。彼らは、マトリックスモデルで用いられ

ているパラメータの気体依存性に物理的意味が見い出せない、としている。しかし未だ実験ならびに解析が十分と思われず、さらに検討が必要である。

二元取着モデルにおいては、取着量Cの圧力依存性を記述するのに三つのパラメータが必要である。これに対し、マトリックスモデルにおいては二つのパラメータで可能となる。またDの濃度依存性を表わすのに、二元輸送モデルでは更に二つのパラメータが必要となるが、マトリックスモデルではパラメータが一つ追加されるだけである。数学的に見て、より多くのパラメータを用いることが現象の記述をより容易にすることは明らかである。こうした観点からは、両者が高分子中への気体の輸送現象記述において同程度に有効であれば、マトリックスモデルの方が好ましいと考えられる。また上述のように、二元取着モデルでは高分子が可塑化される系の記述にはパラメータを更に追加する必要があるが<sup>74, 75, 77, 78, 80-83</sup>、マトリックスモデルは高分子の溶解気体による可塑化を基本としており、このためのモデル式の拡張やパラメータの追加は必要がない。

上記の二つのモデルにおける本質的な相違点は、ガラス状高分子の微視的な構造の考え方にある。即ち、気体の取着・透過挙動の観点から見て、二元取着モデルではガラス状高分子を不均質体とするのに対し、マトリックスモデルでは均質な物質と見なす。これは、ガラス状高分子の本質に係わる問題であり、今後気体の取着・透過挙動のみならず、他の物性面からも一層検討されるべきであろう。しかし、本研究の目的は、高分子中への気体透過性と化学構造との関係を明らかにすることであり、二つのモデルの比較は行っていない。但し、高圧条件下における実験結果は、文献値と比較するためにすべて二元取着・輸送モデルあるいはその改良モデルを用いて解析した。

#### 第4節 高分子中への気体拡散モデル

前節に挙げた拡散係数の温度依存性・濃度(圧力)依存性を表す式は、実験結果を定量的に記述するための経験式であり、分子レベルにおける拡散機構・過程を記述していない。拡散過程の考察、機構の解明は、気体の高分子中への輸送現象を理解する上で不可欠であり、これまで多くの研究者によって試みられている。本研究は、輸送パラメータ、即ち透過、拡散、および溶解度の各係数やその温度依存性と高分子の化学構造との関係を明らかにすることを主目的としているため、拡散機構についての詳細な検討は行っていない。しかし、実験結果の解釈において幾つかの理論やモデルに言及することから、それらについて予め簡単に整理する。ここで紹介しない理論やモデルも含めて、詳しくは多くの教科書や総説に解説されている<sup>8, 9, 84, 85</sup>。

これまでに提出された高分子中への低分子の拡散機構の多くは、大きく「分子モデル」と「自由体積モデル」とに大別できる<sup>86</sup>。そこで、ここでも主なモデルをこの二種類に分類した後、幾つかについて説明を行う。

## 2. 4. 1 分子モデル

分子モデルは、透過分子と高分子鎖の分子レベルにおける相対的な熱運動に基づいて拡散過程を解釈するモデルであり、高分子と低分子の相互の分子間力を考慮している。分子モデルに分類される拡散過程の研究はEyring<sup>83)</sup>から始まるとされ、Meares<sup>18)</sup>、Barrer<sup>84)</sup>、Brandt<sup>77)</sup>、DiBenedette<sup>85)</sup>、PaulとDiBenedette<sup>86)</sup>等多くの研究者<sup>8, 9, 84)</sup>によって進められ、最近ではPaceとDatyner<sup>100, 101)</sup>が報告している。これらのモデルでは、熱力学的・統計的な取扱により $E_a$ および $D$ を他の物理定数での記述することが試みられている。しかし、これまでの多くのモデル、特に初期のものにおいては透過実験等から得られるパラメータを用いなければならず、経験式に近いものであった。ここでは、Brandt以降に提出されたモデルの主なものについて述べる。

### 1) Brandtのモデル

Brandtは高分子の分子構造を仮定し、その運動で生じる活性化状態が透過分子の拡散を起こす、と考えた<sup>77)</sup>。これはEyringのモデル<sup>83)</sup>に沿った考えで、Barrer<sup>84)</sup>のモデルとも合せて「活性拡散理論(モデル)」('zone' theory)と呼ばれている。Brandtは、 $E_a$ が分子間エネルギー $E_i$ と分子内エネルギー $E_b$ および熱エネルギー $E_{i,b}$ の和で表されるとした。

$$E_a = E_i + E_b + E_{i,b}$$

$$= 1/2(\sigma_p - \phi^{1/2}/2)^2 \{ [f\lambda z(\sigma_p - \phi^{1/2}/2)/2]^2 - 1 \}^{1/2} \sigma_e NP_i$$

$$+ 36V_0 z f^{-1} \{ [f\lambda z(\sigma_p - \phi^{1/2}/2)/2]^2 - 1 \}^{-1} + fRT \quad (\text{式 2.36})$$

ここで、透過分子の直径 $\sigma_p$ 、高分子の平均の直径 $\sigma_e$ 、主鎖結合の長さ $\lambda$ は他の物性値から求められ、高分子鎖の単位長さ当りの自由体積 $\phi$ 、主鎖当りの自由度 $z$ 、高分子セグメントの自由度 $f$ 、内部圧力 $P_i$ 、回転運動ポテンシャルの定数 $V_0$ は理論的な計算により決定できる。また、 $N$ はAvogadro数、 $R$ 、 $T$ は各々気体定数、絶対温度である。従って、Brandtのモデルにおいて初めて拡散の活性化エネルギーが実験に依らず計算されることになり、これがそれ以前のEyringやMearesのモデルと大きく異なる点と言える。例えば、Mearesのモデル<sup>18)</sup>では $Tg$ 以上における $E_a$ は次式で表わされる。

$$E_a = (C.E.D.) \cdot \pi d^2 N \lambda / 4 \quad (\text{式 2.37})$$

ここでC.E.D.は高分子の凝集エネルギー密度、 $d$ は透過分子の直径、 $N$ はAvogadro数である。しかし、透過分子のジャンプ距離(jump length) $\lambda$ は透過実験以外から決めることはできない。

Brandtの計算結果は、実験結果の30~75%となり必ずしも良い一致とは言えないが、PaceとDatynerは $E_i$ を求める計算方法に問題があったと指摘している<sup>100)</sup>。

### 2) DiBenedettoおよびPaul-DiBenedettoのモデル

DiBenedettoのモデル<sup>\*)</sup>およびこれを基にPaulとDiBenedettoが提案したモデル<sup>\*\*)</sup>においては、次のような機構で高分子中への低分子の拡散が起ると考えられている。即ち、平衡の位置にある透過分子は、それを取囲む高分子鎖が互に離れ、円柱状の空間が生じた時にその空間を移動する結果として拡散が起きる。彼等がこの円柱状の空間をセルと呼んだため、「セルモデル」とも呼ばれる。PaulとDiBenedettoのモデルでは拡散の活性化エネルギーは次式で表わされる<sup>\*)</sup>。

$$E_a = \frac{4 \varepsilon^* \rho^* n}{2 \lambda} \left\{ 0.77 \left[ \left( \frac{v^*}{v_A} \right)^{11/2} - \left( \frac{v^*}{v} \right)^{11/2} \right] - 2.32 \left[ \left( \frac{v^*}{v_A} \right)^{5/2} - \left( \frac{v^*}{v} \right)^{5/2} \right] \right\} \quad (\text{式 2.38})$$

ここで $v^*$ 、 $\varepsilon^*$ 、 $\rho^*$ は各々ポテンシャルエネルギー関数の体積、エネルギーおよび距離のパラメータで、 $2\lambda$ は要素(セル中心)間距離、 $n$ は高分子鎖セグメント当りのセル中心の数、 $v$ はセル体積、 $v_A$ は活性化状態でのセル体積であり、これは透過分子の大きさに依存する。 $E_a$ にはパラメータとして多くは定数が用いられているが、 $n$ は透過実験によらなければ得られず、 $E_a$ の予測にはこの式は用い得ない。

### 3) Pace-Datynerのモデル

PaceとDatynerは、DiBenedetto<sup>\*)</sup>のモデルとBrandtのモデル<sup>\*)</sup>を基に透過分子の動きを次の二種類と仮定し、更に発展させたモデル<sup>100, 101)</sup>を提出している。即ち、

- ① 隣り合った四本の高分子鎖間を高分子鎖にそって進む動き
- ② 高分子鎖と垂直方向への動き

である。①はDiBenedettoあるいはDiBenedetto-Paulのモデルに従っており、②はBrandtのモデルを取入れている。彼等の考えによれば $E_a$ の多くの部分が②の過程で必要とされ、結果的に $E_a$ は次式で表わされる。

$$E_a = 5.23 \beta^{1/4} \left( \frac{\varepsilon^* \rho^*}{\lambda^2} \right)^{3/4} d'^{-1/4} \left\{ 0.77 \left[ \left( \frac{\rho^*}{\rho} \right)^{11} (\rho - 10d') - \rho^* \left( \frac{\rho}{\rho^* + d} \right)^{10} \right] - 0.58 \left[ \left( \frac{\rho^*}{\rho} \right)^5 (\rho - 4d') - \rho^* \left( \frac{\rho}{\rho^* + d} \right)^4 \right] \right\} \quad (\text{式 2.39})$$

ここで

$$d' = d + \rho^* - \rho \quad (\text{式 2.40})$$

であり、 $d$ は透過分子の直径、 $\rho$ は平衡状態での高分子間距離、 $\lambda$ は平均の高分子要素間の距離、 $\rho^*$ と $\varepsilon^*$ は各々ポテンシャルエネルギー関数の距離とエネルギーのパラメータである。また $\beta$ は高分子鎖の平均有効曲げ弾性率(average effective bending modulus)とされ、高分子鎖の構造とその回転運動のポテン

シャルから求められる。この式を用いることによって $E_a$ は透過実験によらずに求めることが可能である。PaceとDatynerは、ポリエチレン、シリコンゴム等幾つかの非ビニル系ゴム状高分子中への多くの気体の $E_a$ が実験結果と良い一致で計算できることを示した<sup>100)</sup>。He、H<sub>2</sub>等の小さな気体あるいは他の高分子系については必ずしも十分な結果ではないが、現在最も成功している分子モデルである。

PaceとDatynerのモデルにおいてはじめてDの記述が行われ、次のように表わされている<sup>100)</sup>。

$$D = 9.10 \times 10^{-4} \frac{L^2}{\lambda^2} \left( \frac{\varepsilon^*}{\rho^*} \right)^{3/4} \left( \frac{\beta^{1/2}}{m^*} \right)^{1/2} \left( \frac{d^*}{\delta \Delta E / \delta \sigma} \right) \exp(-E_a/RT) \quad (\text{式 2.41})$$

ここで、 $m^*$ は高分子鎖要素当りの平均式量(分子量)であり、Lは透過分子のジャンプ距離である。従って、多くのパラメータが定数として、また $E_a$ は(式 2.40)により求められるが、Lは透過実験の結果から求めるしかなく、このため上の式は経験式に留まっている。彼等の改良モデルは有機蒸気の系の記述に適用されている<sup>101)</sup>。

#### 2. 4. 2 自由体積モデル

自由体積(容積)モデルは基本的に現象論的なモデルであり、拡散分子-高分子鎖間等の微視的な考察はない。従って、物理定数、透過分子の大きさ、高分子の内部エネルギー等から計算によって $E_a$ あるいはDを予測することはできない。しかし、自由体積中を分子が拡散するというモデルは単純で、透過実験あるいは収・脱着過程の実験から得られるパラメータを用いて、分子モデルでは記述の難しいDの温度や濃度あるいは静水圧依存性を幅広い範囲において予想することが可能である。「自由体積」とは物質(気体・液体・固体)中に存在する「空」の部分の指し、高分子の粘弾性の解釈にこの概念が適用されている。低分子物質の透過過程における自由体積モデルでは、拡散機構を「自由体積」が運動(ゆらぎ)し、これが透過分子と会合した時の分子の移動の結果と考える。このモデルに分類される研究はCohenとTurbull<sup>102)</sup>、Fujitaら<sup>103, 104)</sup>やVrentasとDuda<sup>105, 106)</sup>により報告されている。現在は、CohenとTurbullのモデルから誘導され、蒸気等に多く適用されたFujitaのモデルが良く用いられており、ここではこのモデルについて簡単に述べる。Cohen-Turbullのモデル、VrentasとDudaのモデルおよびその他の自由体積モデルについては、教科書<sup>94)</sup>と総説<sup>9)</sup>に詳しく説明されている。尚、自由体積については幾つかの定義があるが、本研究ではBondi<sup>107)</sup>により膨張体積(expansion volume)として次式で定義された $V_f$ を用いて考察している。

$$V_f = V - V(0) \quad (\text{式 2.42})$$

ここでVはその温度での高分子の体積、V(0)は絶対零度での仮想的な細密充填

状態における体積であり、いずれも  $\text{cm}^3/\text{mole}$  の単位で表わされる。 $V(0)$  は温度-比容関係からも求められる。その他、Bondiにより各原子あるいは官能基に対して与えられた体積を積算する方法 (group contribution method) で高分子の van der Waals 体積  $V_w$  を求め、これと  $V(0)$  との間の経験的な次の関係からも得られる<sup>106)</sup>。

$$V(0) = 1.3V_w \quad (\text{式 2.43})$$

Fujita のモデルに従って、Frisch ら<sup>107-109)</sup> が一般化したモデルにおいては、熱力学的拡散係数  $D_T$  と  $P$  が各々三つのパラメータ  $A_a$ ,  $B_a$ ,  $\gamma$  を用いて (式 2.44)、(式 2.46) で表わされる。

$$D_T = RTA_a \exp\left(\frac{-B_a}{\phi_a v_f}\right) \quad (\text{式 2.44})$$

ここで、 $\phi_a$  は無定形分率、また  $v_f$  は自由体積分率で次式から得られる。

$$v_f = v_{f,0}(T_*, p_*, 0) + \alpha(T - T_*) - \beta(p - p_*) + \gamma v \quad (\text{式 2.45})$$

ここで  $v$  は溶解分子の体積分率、 $v_{f,0}(T_*, p_*, 0)$  は標準温度  $T_*$ 、圧力  $p_*$  および溶解分子の濃度零 ( $v=0$ ) における高分子単位体積中の自由体積分率、 $\alpha$  は熱膨張係数、 $\beta$  は圧縮率、 $\gamma$  は自由体積の溶解分子による膨張係数  $[= (\delta v_f / \delta v)]$  である。また、 $P$  は次式となる。

$$P(p_h, p_l) = \frac{RTA_a B_a}{(p_h - p_l) \phi_a \gamma} \times \left\{ \frac{\exp(-z_h)}{z_h} - \frac{\exp(-z_l)}{z_l} + [E_1(z_h) - E_1(z_l)] \right\} \quad (\text{式 2.46})$$

ここで、 $z$ ,  $v_f^0(T, p, 0)$ ,  $E_1(z)$  は各々以下の式で求められ、添字  $h$  と  $l$  はそれぞれ供給側圧力  $p_h$  と透過側圧力  $p_l$  に対応している。

$$z = \frac{B_a}{\phi_a v_f} = \frac{B_a}{\phi_a [v_f^0(T, p, 0) + \gamma v]} \quad (\text{式 2.47})$$

$$v_f^0(T, p, 0) = v_{f,0}(T_*, p_*, 0) + \alpha(T - T_*) - \beta(p - p_*) \quad (\text{式 2.48})$$

$$E_1(z) = - \int_z^\infty \frac{\exp(-z)}{z} dz \quad (\text{式 2.49})$$

但し、これらのパラメータのうち  $A_a$  と  $B_a$  の物理的意味付けはなく、従って拡散機構との関係も明らかでない。この自由体積モデルでは、結晶性高分子の系やより小さな気体の系の記述にも用いられるようになり、Kreituss と Frisch<sup>110)</sup>、Stern ら<sup>108, 109, 111)</sup> によって幾つかの高分子-低分子系の拡散係数・透過係数の記述に適用されている。

## 第5節 気体透過性能に影響を及ぼす因子

第3節において溶解度(係数)と拡散係数の現象論的な記述をゴム状高分子とガラス状高分子の各々について行い、これらの温度依存性および透過気体の圧力(濃度)依存性についても言及した。高分子中への気体の溶解性と拡散性、およびこれらの積であらわされる透過性は、温度と溶解気体の濃度以外に幾つもの実験条件に影響される<sup>8), 9)</sup>。気体分離膜として高分子膜の性能を評価し、その化学構造との関係を明らかにするにはこれらの因子についても考察することが必要である。以下に、これらの因子中温度(変化)と供給気体圧力(濃度)以外の主なものについて整理する。

### 2. 5. 1 相転移温度の影響

第2節、第3節における気体の溶解挙動および拡散挙動の温度依存性では、温度変化に伴う高分子の状態変化について考察しなかったが、気体の透過性および温度・圧力(濃度)依存性が高分子の各転移温度に大きく左右されることが知られている<sup>8)</sup>。そのうち最も良く研究されているものがガラス転移温度の影響であり、このため第2節、第3節に挙げたモデル式の多くも $T_g$ の上下、ゴム状態とガラス状態に分けて示した。高分子は温度の低下と共に柔らかいゴム状態から固いガラス状態へと変化する。この相転移は、高分子鎖セグメントの回転運動が温度の低下により制限され、凍結されるためと考えられている。即ち、ゴム状高分子では高分子鎖の運動性が高く、溶解平衡が透過分子の拡散に要する時間に比較して短い時間に達成される。これに対し、ガラス状高分子の高分子鎖セグメントはその運動が遅く、このため透過分子は高分子マトリックス中の不均質性を認め、その取着(溶解)・拡散挙動がゴム状高分子中と大きく異なる。従って、実験温度がその高分子の $T_g$ 以上か以下かは重要な因子となる。本研究で用いた三つの高分子系の $T_g$ と実験温度範囲との関係が各々異なる。即ち、ポリホスフェゼンはその $T_g$ 以上において、ポリイミドはその $T_g$ 以下で、またポリカルボン酸ビニルはその $T_g$ 上下の温度範囲で実験を行っている。従って、各実験系によって解析方法、適用するモデル(式)を適当に選択する必要がある。

ガラス転移の他に $\beta$ 転移と呼ばれる $T_g$ 温度以下での相転移<sup>11)</sup>、また融解温度 $T_m$ での結晶融解に伴う気体透過挙動の変化も二・三の気体-高分子系において報告されている<sup>12), 14), 15)</sup>が、本研究の実験範囲ではこれらの転移現象は観測されなかった。

液晶性高分子では、結晶相が $T_m$ 以下の温度において二次元結晶相あるいはメゾ相と呼ばれる相への転移が知られている<sup>11), 15)</sup>。こうした相転移温度上下における気体透過挙動はこれまでほとんど調べられていないが<sup>11)</sup>、本研究で用いたポリホスフェゼンの一つポリ[ビス(トリフルオロエトキシ)ホスフェゼン](PTFEP)はメゾ相への相転移が知られており、これに伴う透過挙動の大きな変化がMizoguchiらによって報告されている<sup>17)</sup>。ここでは、転移温度以上の

輸送パラメータ<sup>117)</sup>と比較を行うことによっても側鎖の影響について考察した。

## 2. 5. 2 高分子構造の影響

高分子構造としては化学構造(一次構造)と高次構造が考えられる。高分子主鎖あるいは側鎖を化学的に修飾し、官能基を導入することにより、高分子の気体透過性能が変化することは良く知られている<sup>8, 13, 54, 55)</sup>。例えば、ポリブタジエンにメチル基を導入しポリイソプレン、ポリ-2,3-ジメチルブタジエンとするに伴い、また高分子の側鎖に極性の高い基の導入により、高分子の $T_g$ は上昇し透過気体の $D$ は低下する<sup>8, 13, 54)</sup>。極性基の割合が増すと共に非極性気体の溶解性は低下するが、一方で極性をもつ気体の溶解性は高められることも知られている<sup>8, 13, 54)</sup>。架橋構造とすることによって高分子の運動性の低下とそれに伴う $T_g$ の上昇、および $D$ の低下が観測される<sup>8, 54, 55)</sup>。

これまで、主にある高分子中への種々の気体の透過性や収着・拡散挙動の研究がなされてきており、高分子の化学構造と透過性の関係についての系統的な研究は、最近行われるようになったに過ぎない。ゴム状高分子についてはKawakamiら<sup>46)</sup>やSternら<sup>46, 47)</sup>が数多くのシリコン系高分子中への気体の透過挙動あるいは収着挙動について検討を行っている。その結果、シリコン系ゴム状高分子の側鎖あるいは主鎖へ嵩高い構造を導入すると、透過性能が低下することが明らかにされた。

Barbariら<sup>48)</sup>はポリ炭酸エステル系の、Korosら<sup>49, 50)</sup>、Sternら<sup>51)</sup>はポリイミド系の新しいガラス状高分子を用い、化学構造と気体透過性との関係を系統的に検討した。こうした高分子は、いずれも剛直な主鎖からなり、特に嵩高い構造を有するポリイミドでは、同程度の $CO_2$ 透過性( $P(CO_2)$ )をもつ従来のガラス状高分子、セルロースアセテート(CA)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリスルホン(PSUL)、ポリカーボネート(PC)等より高い $CO_2$ と $CH_4$ の透過選択性( $P(CO_2)/P(CH_4)$ )を示す特徴があることを報告している。

本研究ではゴム状高分子のポリホスファゼンおよびガラス状高分子のポリカルボン酸ビニルの側鎖を種々に変え、主にその気体透過性、透過選択性への影響を調べた。またポリイミドについては、その構成成分である酸無水物、ジアミン部分の構造と気体収着挙動および透過性、選択性との関係を検討した。

ガラス状高分子中への気体透過性は、高分子の配向や内部に持つストレスによっても影響される<sup>52)</sup>。しかし、ここでは高分子試料として配向やストレスのないと思われるものを用い、透過実験では特に断らない限り時間依存性が見られない状態における測定結果をもとに考察した。

## 2. 5. 3 結晶の影響

高分子の典型的な高次構造である結晶についての関係式ここで挙げる。結晶融解温度(融点)以下において結晶部分は、一般的に多くの透過分子にと

って溶解・拡散が不可能な領域である<sup>8, 12, 22, 23, 54, 113)</sup>。従って、この結晶相は溶解取着過程に対しては高分子の体積を減少させ、拡散過程に対しては障害物として働く。無定形分率 $X_a$ の結晶性試料中への気体の溶解度を $S$ 、その無定形相中への気体の溶解度を $S^*$ とすると、次式が成り立つことが確認されている<sup>8, 22, 23, 54)</sup>。

$$S = X_a \cdot S^* \quad (\text{式 2.50})$$

また、結晶域は気体の拡散において障害物として働くと同時に、架橋点となり近隣の高分子鎖の運動を制限する。前者を曲路率又はインピーダンス因子 $\tau$ と呼び、後者を高分子鎖に対する不動化因子 $\beta$ と呼ぶ。結晶性高分子中への拡散係数 $D$ とその無定形相中の拡散係数 $D^*$ との関係は、これらの因子を用いて次式で表わされる<sup>8, 23)</sup>。

$$D = \frac{D^*}{\tau \beta} \quad (\text{式 2.51})$$

即ち、結晶の存在は高分子の化学的な性質は変えないものの、透過気体の溶解度や拡散の有効面積を減少させ、拡散距離を増加させ、さらに非晶部分にある高分子鎖の運動を妨げることになり、気体の透過性を大きく低下させる。

本研究で用いた高分子のうち、ポリカルボン酸ビニルは全て非晶性である。多くのポリホスファゼンも非晶性であるが、二・三のポリホスファゼンは結晶性である。しかし、現在PTFEP以外は結晶化度が決定できないため、結晶の影響の定量的な考察はしていない。ポリイミドはKorosら<sup>40, 50)</sup>やSternら<sup>51)</sup>の報告と同様ある程度の規則構造を持つと考えられるが、結晶の割合が低いため定量は難しく、その影響の考察は行っていない。

#### 2. 5. 4 透過気体の影響

気体の拡散性、溶解量、従って透過挙動は同一高分子においても透過気体によって大きく異なる。大きな気体の拡散には、高分子中に大きな空間が生成されることが必要であり、このため大きな生成エネルギーが要求される<sup>8, 16, 54)</sup>。即ち、大きな分子の拡散性は小さな分子のそれより低くなり、 $E_a$ は大きくなる。また(式 2.27)中の別の定数 $D_0$ も、透過分子の大きさとともに増加することが良く知られている。こうした拡散のパラメータ( $E_a$ ,  $D_0$ あるいは $D_0$ ,  $D_u$ )と、大きさを示すパラメータとして分子の半径、あるいは直径との関係が多くの研究者によって報告されてきた。気体の粘度から求めたLennard-Jonesの直径<sup>16)</sup>、MichaelsとBixler<sup>23)</sup>による直径、kineticな直径<sup>31, 48, 50, 51)</sup>あるいは密度や分子模型から見積もられた直径<sup>113)</sup>など幾つもの指標が用いられ、関係が報告されている。いずれの値もそれぞれの根拠に基づいて求められた値であるが、得られる関係が実験系によって一定せず、全ての実験結果を説明するには十分ではない。 $E_a$ と $D_0$ との間にも比例的な関係が見出され、幾つかの関係式が提出

されている<sup>8, 9, 10</sup>。

透過気体とそのゴム状高分子中への溶解度との関係も、多くの研究者により検討されてきた。ある高分子中への気体の溶解度が気体の凝縮性と関係のあることは良く知られており、MichaelsとBixlerはLennard-Jonesの定数<sup>23</sup>を、van Amerongenは $T_c$ や沸点 $T_b$ <sup>54</sup>を、Sternらは $T_c$ 、 $p_c$ <sup>59, 64, 65</sup>を用いた関係式を提出している。これに対し、ガラス状高分子中への溶解度については、溶解挙動が複雑であり未だ十分な検討が行われていない。最近、ChiouとPaulは二元吸着モデルのパラメータと気体のLennard-Jonesの定数の関係を報告している<sup>119</sup>。

高分子の化学構造の変化が気体の輸送に与える影響を明らかにすることが本研究の目的である。従って、各高分子の気体透過性能だけでなく、上記の関係についても幾つかの高分子について比較を行った。

## 2. 5. 5 その他の因子

不活性な添加剤（充填剤）が完全に「ぬれ」て高分子膜中に存在する場合、結晶性高分子中の結晶領域と同様の影響を気体の溶解・拡散過程に及ぼし、透過性は低下する。一方、充填剤の「ぬれ」が不十分であると、充てん剤の周囲に間隙が生じ、透過気体の充填剤の表面への吸着、間隙中あるいは充填剤表面上での拡散が起こり、透過性は増加する<sup>120</sup>。充填剤を加えた高分子膜中への気体の透過は天然ゴムを用いてvan Amerongen<sup>54</sup>により、シリコンゴムについてはBarrer<sup>89</sup>により詳しく議論されており、こうした系の理論的な取り扱いにはBarrer<sup>121</sup>やFrisch<sup>122</sup>により提案されている。

その他にも可塑剤、反可塑剤、あるいは湿度などの影響が考えられる<sup>83</sup>。可塑剤を添加すると、一般には高分子鎖間の凝集力が低下、高分子鎖のセグメント運動が増加し、気体の拡散性の増加と $E_a$ の低下をもたらす結果透過性は高まる。これに対し、反可塑剤ではその反対の現象が生じ、気体透過性は低下する。高分子、特にゴム状高分子には一般的に種々の添加剤が加えられているが、これらの気体透過性への影響はあまり検討されていなかった<sup>8, 9, 123</sup>。また、湿度が他の気体の透過性に及ぼす影響についての研究も少ない<sup>83</sup>。最近MaedaとPaulは、添加剤がその量によって可塑剤としても反可塑剤としても働く場合を幾つかのガラス状高分子について報告している<sup>124, 125</sup>。

本研究では高分子の性質と気体透過性の関係を対象としており、添加剤や湿度の影響がない状態での測定結果についてのみ考察した。

## 第1節 試料

## 3.1.1 試薬

各高分子の合成に用いた反応試剤および溶媒は、特級あるいは一級試薬を使用前に蒸留したもの、あるいは蒸留精製後乾燥剤と共に保存しておいたものを使用した。具体的には、酸クロリドは塩化カルシウムから、ピリジン等のアミン系溶媒は水素化カルシウムから蒸留後、またアルコールは素蒸留後モレキュラーシーブ上で乾燥・保存したものを用いた。テトラヒドロフラン(THF)、ベンゼン等の溶媒は、塩化カルシウムおよびナトリウムから蒸留したものをナトリウム上で保存し、ベンゼンはそのまま、THFは更に使用前に水素化アルミニウムリチウムから蒸留後を用いた。

高分子の再沈精製および製膜には、特級あるいは一級試薬を精製することなくそのまま用いた。

## 3.1.2 高分子

## 1) ポリジクロロホスファゼン

ポリジクロロホスファゼンは、ジクロロホスファゼンの環状三量体(ヘキサクロロシクロトリホスファゼン  $(NPCl_2)_3$ )をAllcockらの方法<sup>126)</sup>に従って熱開環重合することにより得た。 $(NPCl_2)_3$ は日本精化㈱から得たものを、Buchi社製昇華装置によって一度昇華精製を行った後使用した。具体的な重合方法は以下のように行った。

内径3cm、長さ5cmのバイレックス製ガラス管に $(NPCl_2)_3$ を入れ、ガラス管真空系に取り付ける。 $10^{-3}$  torr以下の減圧下に1時間以上保って十分に乾燥させた後、試料の入ったガラス管を真空系から切り離す。こうして得た閉管を電気炉に入れ、ゆっくり振動させながら220~270°Cの温度に4~12時間保ち、環状三量体の開環重合反応を行う。反応生成物は、未反応の三量体および低分子量重合物を含んだ白色のゴム状物質である。ガラス管を乾燥した窒素雰囲気下で開け、生成したゴム状物質を小さな塊に切り離す。これらを空気中の水分になるべく触れないようにして昇華装置に入れ、未反応の三量体を昇華によって除くと、透明なゴム状物質が残る。回収された三量体の量から重合率が知られ、約70~95%であった。

## 2) ポリジアルコキシホスファゼン

ポリ[ビス(トリフルオロエトキシ)ホスファゼン](PTFEP)以外のポリジアルコキシホスファゼンは、文献<sup>126)</sup>に従いポリジクロロホスファゼンと各種アル

コールの金属塩とから合成した。ポリジ $s$ -プトキシホスファゼンの合成を例として以下に述べる。

攪拌機を取り付けた3つ口フラスコを用いて、窒素雰囲気下、乾燥したTHF (100 ml)中のカリウム (2.35g)に、 $s$ -ブタノール (7.17g)のTHF溶液 (25ml)を滴下して $s$ -ブタノールのカリウム塩を作る。 $s$ -ブタノールの滴下終了後、反応を完了させるため反応溶液の温度を約50°Cまで上げ、一晩保った後、室温にまで放冷する。こうして得たアルコールの金属塩溶液に、ポリジクロロホスファゼン (2.49g)のTHF溶液 (125ml)を加え、反応溶液の温度を再び約60°Cまでゆっくり上昇させる。この温度に24時間以上保つことにより置換反応を完了させ、室温まで放冷するが、この間ゆっくりと攪拌を続ける。反応終了後、濃塩酸で溶液を中和、これを大量の水の中へ注ぐことにより生成高分子を得る。

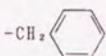
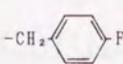
ポリジ $s$ -プトキシホスファゼンのTHF溶液を、水、水-メタノール混合溶液から再沈殿させることにより精製する。精製後に得たポリジ $s$ -プトキシホスファゼン (2.94g)は白色のゴム状高分子である。赤外線スペクトル (IR) 測定の結果、未反応なP-Cl結合が分解した場合に生じる水酸基の吸収スペクトルは観測されなかった。構造式とポリスチレンを標準としてGPCから見積もられた分子量MW、Tgおよび25°Cにおける密度 $d^{25}$ を、他のポリホスファゼンと共に表 3.1にまとめてある。

IR測定の例としてポリジ $n$ -プトキシホスファゼン (Pn-BuP)の結果を図 3.1に、GPC測定の例としてポリジベンジルオキシホスファゼン (PBzP)の結果を図 3.2に示した。

Table 3.1 Structures and Physical Properties of Polyphosphazenes\*

Polymer	Structure R	MW $\times 10^{-3}$	T <sub>g</sub> (°C)	$d^{25}$ (g/cm <sup>3</sup> )
Pn-BuP	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	300	-108	1.047
Pi-BuP	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	>500	-95	1.055
Ps-BuP	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$	>500	-91	1.104
Pneo-PeP	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$	>500	-92	1.032

Table 3.1 (Continued)

Polymer	Structure R	MW $\times 10^{-3}$	T <sub>g</sub> (°C)	d <sup>25</sup> (g/cm <sup>3</sup> )
Pp-FPhP		150	-8.5	1.452
PBzP		400	-9.5	1.263
Pp-FBzP		70	-10.5	1.410
PTFEP	$-\text{CH}_2\text{CF}_3$	477	-75.3	1.713

\*: General Structure:  $\left( \text{N} \begin{array}{c} \text{OR} \\ \text{P} \\ \text{OR} \end{array} \right)_n$

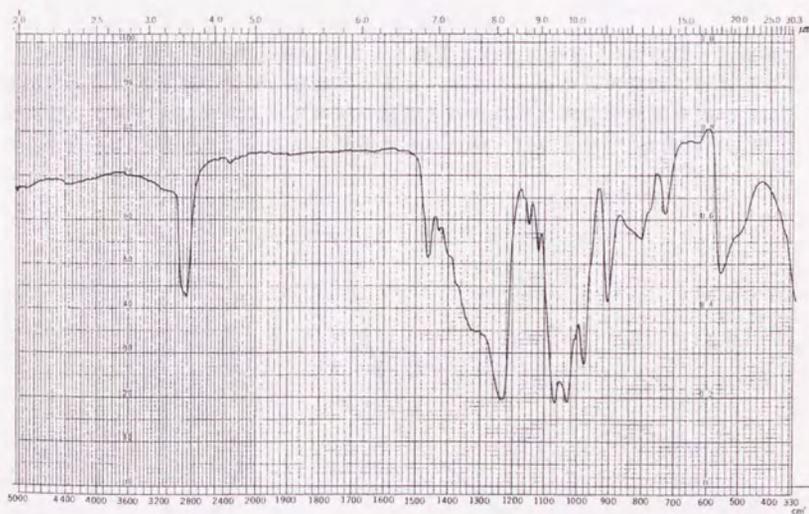


Figure 3.1 Infrared spectrum of Pn-BuP.

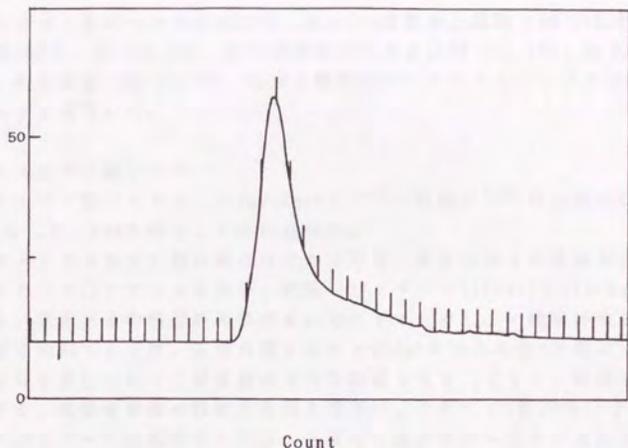


Figure 3.2 Gel permeation chromatogram of PBzP.

3) ポリ[ビス(トリフルオロエトキシ)ホスファゼン]

PTFEPは、日本ソーダ㈱の御好意により提供された試料を、THF溶液とした後濾過によって不純物を除き、更にベンゼン-エタノールから再沈殿したものを試料として用いた。日本ソーダ㈱から提供されたGPC測定の結果を図3.3に示してある。構造式とGPCから見積もられたMW、Tgおよび $d^{2*}$ は表3.1にまとめてある。

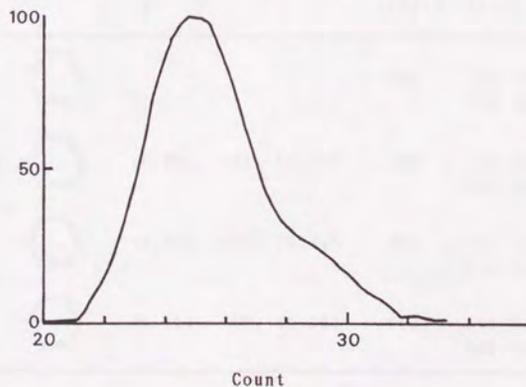


Figure 3.3 Gel permeation chromatogram of PTFEP.

4) ポリビニルアルコール

ポリカルボン酸ビニルの合成には、Aldrich社製の三種類 (MW 115,000、加水分解度100%、MW 126,000、加水分解度98%およびMW 125,000、加水分解度88%)、和光純薬 (MW 10,500、加水分解度80%) のポリビニルアルコール (PVA) をそのまま使用した。

5) ポリカルボン酸ビニル

ポリカルボン酸ビニルは、Staudingerら<sup>127)</sup>、野間ら<sup>128)</sup>の方法に従ってPVAから誘導した。PVBを例として次に述べる。

塩化カルシウム管を先端に取り付けた冷却管、温度計および窒素ガスの入り口を備えた三つ口フラスコを用い、乾燥したピリジン(100ml)でPVA(5g)の懸濁液を作る。窒素気流中懸濁液の温度を90℃にまで上昇し、一晚攪拌する。懸濁液の温度を約50℃に下げ、安息香酸クロリド(23g)を加えた後4時間以上反応させる。反応の進行に伴って懸濁液は透明な溶液となり、ピリジン塩酸塩の結晶が沈殿する。反応後溶液の温度を室温まで下げ、アセトン(約400ml)で希釈し、グラスファイバーで沈殿物をろ別後、ろ液を大量の水の中へ注ぐと高分子が沈殿として生じる。溶媒、試薬あるいはピリジン塩酸塩等の低分子化合物を除くため、PVBのTHF溶液を水、水-メタノール水溶液、ヘキサンから数回再沈殿を行ない精製する。構造とMWおよび元素分析結果を他のポリカルボン酸ビニルの結果と共に表 3.2にまとめてある。GPC測定の場合として、PVB-80の結果を図 3.4に示した。

Table 3.2 Structures and Physical Properties of Poly(vinyl esters)\*

Polymer	Structure R	MW $\times 10^{-3}$	C % (Calc.)	H % (Calc.)
PVB-100		350	72.74 (72.96)	5.43 (5.44)
PVB-98	 (0.98) -CH <sub>3</sub> (0.02)	400	72.68 (72.62)	5.45 (5.47)
PVB-88	 (0.88) -CH <sub>3</sub> (0.12)	300	71.11 (70.90)	5.55 (5.63)
PVB-80	 (0.80) -CH <sub>3</sub> (0.20)	300	69.51 (69.53)	5.66 (5.76)

Table 3.2 (Continued)

Polymer	Structure R		MW $\times 10^{-3}$	C % (Calc.)	H % (Calc.)
PVCH	 (0.80)	-CH <sub>2</sub> (0.20)	300	67.30 (67.24)	8.83 (8.73)
PVo-MeB	 (0.80)	-CH <sub>2</sub> (0.20)	400	70.53 (70.40)	6.49 (6.38)
PVm-MeB	 (0.80)	-CH <sub>2</sub> (0.20)	400	70.47 (70.40)	6.55 (6.38)
PVp-MeB	 (0.80)	-CH <sub>2</sub> (0.20)	400	70.43 (70.40)	6.57 (6.38)

\*: General Structure:  $\left( \text{CH}_2 \underset{\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{R} \end{array}}{\text{CH}} \right)_n$

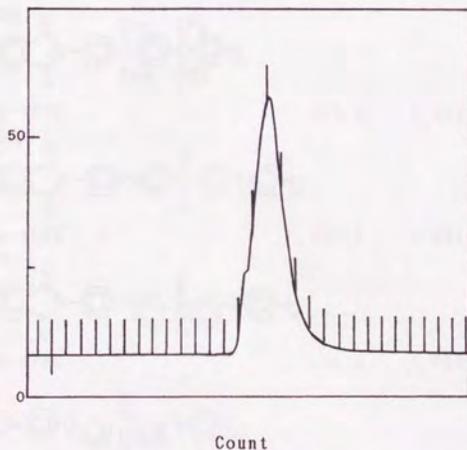


Figure 3.4 Gel permeation chromatogram of PVB-80.

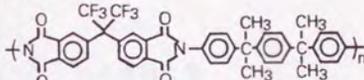
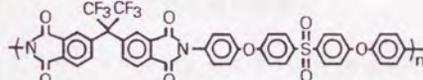
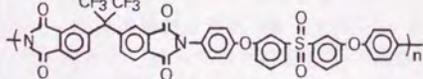
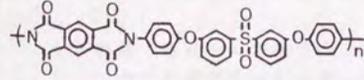
6) ポリエチレンテレフタレート

無定形のポリエチレンテレフタレート(PET)は三菱ダイアホイル社の御好意により提供された試料をそのまま使用した。

7) ポリイミド

各ポリイミドは、Hipertech社(Bound Brook, NJ)から得たものをクロロホルムあるいはN-メチルピロリドン(NMP)溶液とし、グラスフィルターを用いて不純物をろ別した後用いた。構造式、T<sub>g</sub>、d<sup>2\*</sup>および高分子鎖間距離の目安となるd-距離('d'-spacing)を表 3.3にまとめてある。高分子名として用いた略号は各々次の化合物を表わす。酸無水物部分として用いられている6FDAは5,5'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)-エチリデン]-ビス-1,3-イソベンゾフラジオン、PMDAは無水ピロメリト酸である。またジアミン部分として用いられているCDAはクミジンジアミン(Hipertech社の通称)(1,4-ジ-(2'-p-アミノフェニル-イソプロピル)-ベンゼン)、4,4'-p-APPSは4,4'-ジ-(p-アミノフェノキシ)-フェニルスルホン、4,4'-m-APPSは4,4'-ジ-(m-アミノフェノキシ)-フェニルスルホンである。

Table 3.3 Structures and Physical Properties of Polyimides Studied

Polymer /Structure	T <sub>g</sub> (°C)	d <sup>2*</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	'd'-spacing (Å)
6FDA-CDA 	202.4	1.293	5.39
6FDA-4,4'-p-APPS 	205.2	1.412	4.92
6FDA-4,4'-m-APPS 	155.1	1.361	4.60
PMDA-4,4'-m-APPS 	186.4	1.369	4.29

### 3. 1. 3 気体

透過実験および取着実験に用いた気体は、いずれも99.9%以上の純度のものを用いた。重量法高圧気体取着実験においては、電気天秤の入った高圧容器へ気体を導入する前に、活性炭とシリカゲルのカラムを通すことにより、水分等の不純物を除いた。その他の気体取着および透過実験では、試料気体を精製しないでそのまま使用した。

### 3. 1. 4 製膜

ポリホスファゼン膜は、約10%のベンゼンあるいはTHF溶液を、またポリカルボン酸ビニル膜は約10%のベンゼン溶液を、水銀面上に浮かべたガラス板上にキャストし、室温で溶媒を蒸発させて得た。ガラス板からはがした各高分子膜は、減圧下約60°Cで数日間脱気後試料として用いた。但し、PTFEP膜はこの時点で多孔膜であり、気体透過実験には使用できない。従って、更に150°Cにおいて150気圧の条件下に圧縮成型した後に試料とした。ポリホスファゼンでは膜厚118~255 $\mu\text{m}$ のものを、またポリカルボン酸ビニルでは41~324 $\mu\text{m}$ のものを試料として用いた。

ポリイミド膜は、約15%のクロロホルムあるいはNMP溶液をドクターナイフを用いてガラス板上にキャストし、クロロホルム溶液は室温下、NMP溶液では約110°Cの電気炉中で、各々の溶媒を蒸発させて得た。ガラス板からはがしたポリイミド膜は、減圧下80°Cで数日間脱気後試料とした。測定に用いたポリイミドの膜厚は39~125 $\mu\text{m}$ であった。

## 第2節 気体透過実験

### 3. 2. 1 低圧気体透過実験

ポリホスファゼン、ポリカルボン酸ビニルおよびPET中への各種気体の透過性は、Barrer<sup>10)</sup>やvan Amerongen<sup>12)</sup>らによって確立された高真空タイムラグ法により測定した。ポリカルボン酸ビニル<sup>13), 13')</sup>およびPET<sup>13)</sup>中への透過実験は、気体透過測定装置(図 3.5)によって行った。しかし、図 3.5の装置は、Dの値が大きく、従って遅れ時間が短い試料の測定には適さない。短い遅れ時間を精度良く測定するために、Mizoguchiらは高速気体透過測定装置(図 3.6)を開発した<sup>13)</sup>。気体透過性の高いポリホスファゼンの測定はこの装置を用いて行った<sup>13)</sup>。

いずれの装置も透過セル中央の高分子試料膜を挟んで気体供給側と透過側とからなる。二つの装置で用いた透過セルの基本構造を図 3.7に示した。

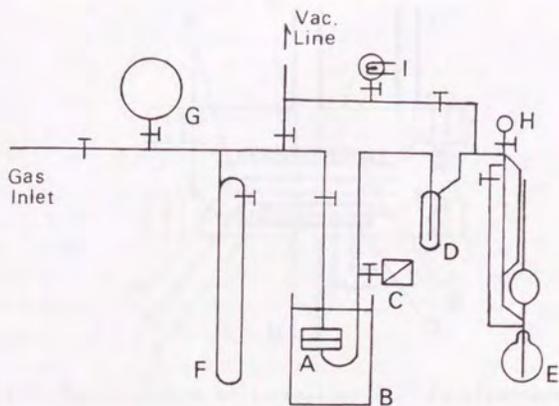


Figure 3.5 Diagram of high-vacuum permeation apparatus.

KEY: (A) Permeation Cell (B) Constant-temperature Water Bath  
 (C) Pressure Transducer (D) liq. N<sub>2</sub> Trap (E) McLeod Gauge  
 (F) Mercury Manometer (G) Gas Reservoir (H) Calibration Bulb  
 (I) Ion Vacuum Gauge

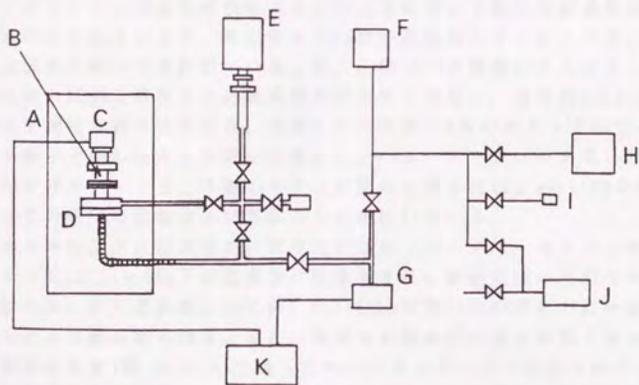


Figure 3.6 Diagram of high-vacuum permeation apparatus.

KEY: (A) Constant-temperature Air Bath (B) Spacer (C) Pressure  
 Transducer (D) Permeability Cell (E) Oil Diffusion Pump  
 (F) Pressure Regulator (G) Pressure Transducer (H) Gas  
 Reservoir (I) Gas Inlet (J) Mechanical Pump (K) Data Processor

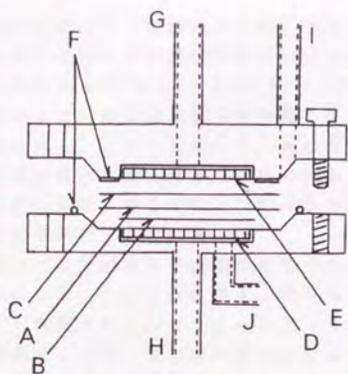


Figure 3.7 Cross-section of permeation cell in high-vacuum permeation apparatus.

KEY: (A) Sample Membrane (B) Filter Paper (C) Polyethylene Film  
 (D, E) Porous Metal Disks (F) Rubber Gaskets (G) Gas Inlet  
 (H) Gas Outlet (I, J) Vent Lines

図 3.5の装置で使用した透過セルは上下一対のステンレススチール板からなり、どちらも中央が直径8cm、深さ約5mmの円柱状に彫り取られている。上側のステンレススチール板には供給気体の導入管Gが、下側には透過気体の導出管Hが取付けられているが、導出管の入口は多孔性のステンレススチール板あるいは金属焼結板Dで覆われている。但し、図 3.5の装置のセルには、図 3.7中の供給側の試料支持板Eと透過気体の排気管Jはない。直径約8cmの高分子試料膜の下側はろ紙で支持され、透過セルの中央に6本のボルトで固定される。高分子膜と上側のセルとの間には厚さ0.5~2mm バイトンゴムあるいはシリコンゴム製のガスケットを、下側のセルとの間には厚さ約40 $\mu$ mのLDPEを用いて透過セルとの直接の接触および気体のもれを防いでいる。

透過セルはガラス管真空系に取り付けられ、ロータリーポンプと油拡散ポンプによって $10^{-6}$  torr以下の高真空に排気できる。供給気体の圧力は水銀マンオメータにより、また透過側圧力はMKS Baratron社製310CHS型圧力変換器(図 3.5(C))によって読み取られる。また、透過セル中央部の真空を高く保つためにその外側が排気管(図 3.7(I))を通してロータリーポンプで減圧されている。

試料を取り付けた透過セルは、水浴中に設置され、任意の実験温度に保たれる。ポリカルボン酸ビニルの実験を行なう場合は、試料膜の装着後、測定に先立ち $T_g$ 以上の温度において高真空下十分に脱気した。水浴の温度を $T_g$ 以下に低下させる際には、未緩和体積をできる限り少なくするためゆっくり温度を変化させた。PET中への $CO_2$ の透過実験においては高温条件下での緩和を行わず、低温から順次温度を上昇させながら実験を行った。

各温度での測定開始前には十分に脱気を行い、先ず高分子膜中の溶解気体濃度を零とした。その後、透過セルを真空系から独立させ、測定開始時に高分子膜の一方、気体供給側である図 3.5, 3.7 の上側に、任意の圧力の実験気体を供給する。下側に透過した気体の量は圧力変換器で圧力変化として計測し、時間の関数として記録される。こうして得られる透過曲線は図 3.8 のようになり、漸近線の傾きから透過係数が、漸近線と時間軸の交点から遅れ時間が求められる。透過曲線と漸近線の傾きが等しくなった時点から定常状態となり、測定開始からそこまでが非定常状態と呼ばれる。

本研究の初期においては圧力変化を記録計を用いて記録したが、後にはコンピュータを通してフロッピーディスクに蓄え、我々の研究室で開発し、ツクバリカセイキ<sup>(株)</sup>によって作製されたプログラムによって解析された。透過実験中供給側圧力の変化は認められず、透過側の圧力上昇は供給圧力と比較して無視できる程度である。各温度での実験結果は、異なった圧力条件下行った複数回の測定の平均値である。

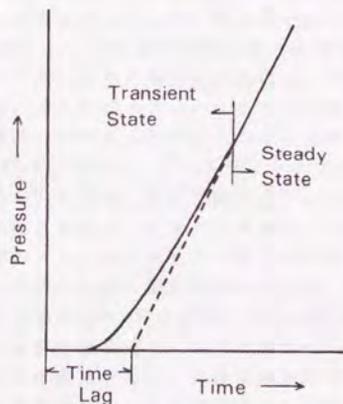


Figure 3.8 Schematic representation of permeation curve through a membrane.

図 3.6 の装置の各部はすべてステンレススチール製で、用いた透過セルも 6 本のボルトで絞め合わせられる一対のステンレススチール板からなる。基本的な構造は図 3.5 の装置のセルと同じであり、高分子膜はろ紙に支持されて両者の間に固定されるが、直径は約 6cm と小さい。供給気体の入口は直径 4cm の多孔性金属焼結板 E で、透過気体の出口は直径 4cm の多孔性ステンレススチール板 D で覆われている。また、高分子膜と透過セルの間は厚さ 0.5mm のシリコンゴム製ガスケットと厚さ約 40 $\mu$ m の低密度ポリエチレン (LDPE) で気体のもれを防いでいる。但し、この透過セルには排気管 I はない。

供給圧力はMKS Baratron社製227A型圧力変換器(図 3.6(G))で、透過側圧力は応答速度が最高0.001秒と短いBaratron社製317HA型圧力変換器(図 3.6(C))で各々測定される。透過側圧力変換器は透過セルの透過側に太い導出管Hで直接され、透過気体のクヌーセン流れにより生ずる遅れ時間の測定誤差が最小限のものとなるよう設計されている。透過セルは空気槽中に設置され、 $-5\sim 90^{\circ}\text{C}$ の任意の実験温度に $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ の精度で保たれる。実験系はロータリーポンプと油拡散ポンプにより排気され、透過セルに装着した試料膜を実験開始に先立ち $10^{-4}\text{torr}$ 以下の減圧下、実験最高温度において十分脱気した。

測定開始前および測定の手順は図 3.5の装置の場合とほぼ同様で、透過気体の圧力変化はすべてコンピュータを利用して記録と解析を行った(図 3.6(K))。

### 3. 2. 2 高圧気体透過実験

高圧透過実験は、Sternら<sup>18)</sup>によって改良された体積変化型(定圧型)透過装置を用いて行った。図 3.9に示したように、透過装置は水平に設置された一対のステンレススチール板Aからなるが、各々向い合うように直径約7.5cm(3インチ)、深さ約1cm(約0.4インチ)の円柱状に彫り込まれている(図 3.10)。上側のステンレススチール板にある透過気体の出口は、ステンレススチールの多孔板Bで覆われている。これらのステンレススチール板は6本のボルトで固定され、試料の高分子膜はこの中央に取付けられる。上のステンレススチール板と高分子膜の間は約 $50\mu\text{m}$ のLDPEで、下のステンレススチール板との間はゴム製ガスケットで気体のもれを防ぎ、高分子膜の上下はろ紙で支持されている。

大気圧以上の圧力の測定気体を、ステンレススチール製の管Cと熱交換用のコイルDを経て、下側のステンレススチール板Aの中央から高分子膜に供給することによって測定が開始される。測定気体の圧力は、Dresser工業社製Heise圧力計Kによって全圧力範囲の0.1%の精度( $\pm 0.1\text{psi}$ )で測定され、高分子膜を透過した気体は多孔性焼結板を通り、一方が大気中へ開いたガラス製細管Eへ拡散する。Eの途中に水銀柱があり、透過気体が押上げる水銀柱の上昇率から直接気体の透過量が計算される。水銀柱の滑らかな動きのために、振動子Gを細管の上端に取り付けてある。透過装置は、 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ の範囲に保たれた定温水浴に設置される。

具体的な測定方法は、以下の手順で行った。最初に上側のステンレススチール板にある通気孔Iを閉じたまま下側の通気孔を開け、高分子膜の下側およびセルの下部を試験気体で十分洗浄する。次に、通気孔Hを閉じIを開放することにより、透過気体によって高分子膜の上側部分とセルの上部から不純物を除く。Iを閉じることにより実験気体による透過セルの洗浄操作が終わり、測定開始となる。透過した気体は大気圧に抗して水銀柱を押上げるので、水銀柱の位置をGaertnerカセットメータで読み取り、その変化が時間に比例するようになった時定常状態に達したとして、水銀柱の位置の変化率から気体透過係数が求められる。

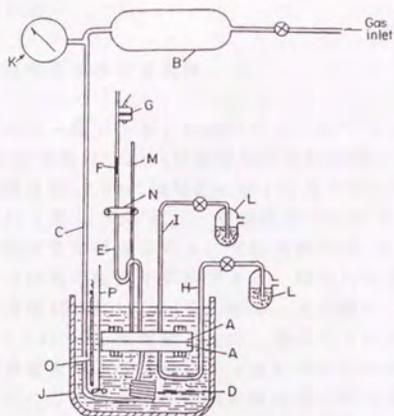


Figure 3.9 Diagram of high-pressure permeation apparatus.

KEY: (A) Flanges of Permeation Cell (B) Surge Tank (C) Gas Inlet Line (D) Heat Exchanger (E) Glass Capillary (F) Mercury Plug (G) Electromechanical Vibrator (H) High-pressure Purge Line (I) Low-pressure Purge Line (J) Constant-temperature Water Bath (K) Pressure Gauge (L) Oil Traps (M) Stainless Steel Rod Supporting the Capillary (N) Bracket (O) Mercury Thermoregulator (P) Stirrer

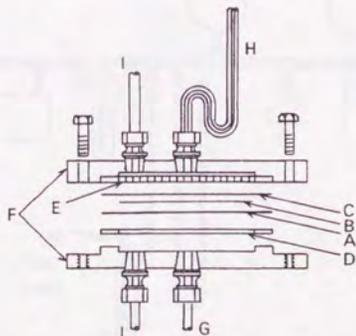


Figure 3.10 Cross-section of permeation cell in high-pressure permeation apparatus.

KEY: (A) Sample Membrane (B) Filter Paper (C) Polyethylene Film (D) Rubber Gasket (E) Porous Metal Disk (F) Cell Flanges (G) Gas Inlet (H) Glass Capillary (I) Purge Lines

### 第3節 気体吸着実験

#### 3. 3. 1 重量法低圧気体吸着実験

二種類のポリカルボン酸ビニル、PVCH<sup>130)</sup>とPVB<sup>137)</sup>、およびPET<sup>132)</sup>中への1気圧以下のCO<sub>2</sub>の吸着量は、Cahn社製電気天秤RGを用いる重量法により測定した。吸着実験装置は図3.11に概略的に示してあるが、電気天秤はガラス製容器A中に設置され(図3.12参照)、実験系はロータリーポンプHと油拡散ポンプGによって高真空に排気される。実験気体のCO<sub>2</sub>はボンベから気体だめDに蓄えられ、Aへ任意の圧力で供給できる。電気天秤の較正後、試料の高分子膜と浮力補正用金線(図3.12(C))を天秤の一方の腕に、釣合をとるためのアルミニウム棒(図3.12(D))を反対側の腕に、各々ニクロム線で取り付ける。試料膜と浮力補正材の重量および体積を各々合わせたものは、平衡材の重量と体積に等しくしてあり、これによって両側の腕の間に浮力差が生じないようにしてある。天秤の性能を十分活用するため、試料の重量は約200mg、金線の重量は約400mgにしてある。供給圧力はMKS Baratron社製227A型圧力変換器Cで測定されるが、試料に溶解する気体量は気体だめと実験系の容積に比較して少なく、気体の吸着による圧力変化はほとんど観測されなかった。吸着実験は減圧下十分に乾燥した試料を天秤に取り付け、さらに恒量となるまで十分脱気した後開始する。

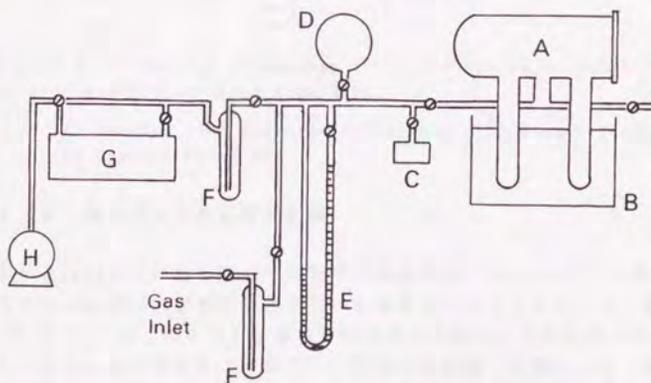


Figure 3.11 Diagram of low-pressure gravimetric sorption apparatus.

KEY: (A) Glass Chamber with Electromicrobalance (B) Constant-temperature Water Bath (C) Pressure Transducer (D) Gas Reservoir (E) Mercury Manometer (F) liq.N<sub>2</sub> Traps (G) Oil Diffusion Pump (H) Mechanical Pump

取着量の測定は次の手順で行った。先ず試験気体を気体ボンベからDに導入した後これを他の部分から独立させ、他の実験系を真空に排気する。十分に排気した後AとCを真空系から切り離し、次にDから試験気体をこれらに導入することによって測定が開始される。取着量の測定は、上記の手順によって圧力零、即ち、試料膜中への溶解気体の濃度が零の状態から開始する方法と、前回の測定後更に供給気体を追加して圧力を増し、数回にわたって溶解度の増加を測定する方法がある。PVCHを用いた実験でこの二通りの測定方法を比較した結果、誤差範囲内で両者の実験結果に差が認められなかったため、多くの実験は後者の方法によって行った。

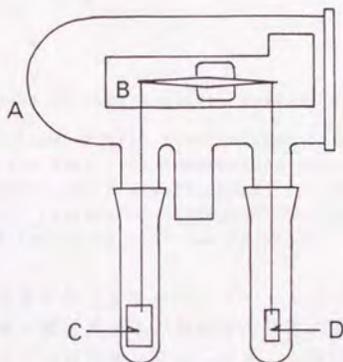


Figure 3.12 Diagram of chamber with an electromicrobalance in gravimetric sorption apparatus.

KEY: (A) Chamber (B) Electromicrobalance (C) Sample Membrane  
(D) Counter Balancer

### 3. 3. 2 重量法高圧気体取着実験

PVB<sup>73)</sup>とPVCH中への50気圧までの気体の取着量は、Kamiyaら<sup>74)</sup>の報告にあるようにCahn社製2000型電気天秤を用いる重量法によって決定した。装置は概略図(図 3.13)に示したように、恒温空気槽中に設置した高圧容器と気体供給系とからなる。気体供給系は気体ボンベと圧力調節器、流量計とからなり、ロータリーポンプで実験系を減圧にした後、これらによって実験気体の圧力を任意に設定できる。圧力チェンバーAの中に、前述の低圧取着量測定装置と同様電気天秤が設置され、電気天秤の較正後、試料の高分子膜と浮力補正用の金線を一方の腕に、平衡材のアルミニウム棒を他方の腕にニクロム線で取り付ける(図 3.12参照)。天秤の両側につける負荷の重量と体積は各々等しくしてある。

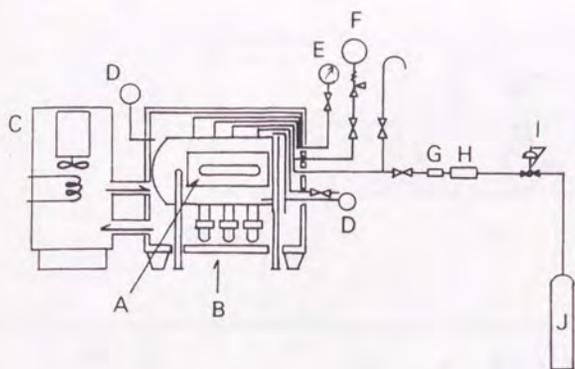


Figure 3.13 Diagram of high-pressure gravimetric sorption apparatus.

KEY: (A) Pressure Chamber with Electromicrobalance (B) Constant-temperature Air Bath (C) Temperature Controller System (D) Thermometer (E) Pressure Gauge (F) Safety Valve (G) Gas Flowmeter (H) Columns of Activated Charcoal and Silicagel (I) Pressure Regulator (J) Gas Cylinder

高分子試料膜が恒量となるまでロータリーポンプで減圧後、試験気体を供給することにより実験が開始される。供給圧力は順次最高50気圧まで上昇させることができ、各圧力での吸着量が求められる。50気圧での吸着実験終了から更に最低24時間圧力を保った後、脱着過程の吸着等温線を測定する。高分子中への気体の吸着による重量変化のほとんどは圧力変化後1時間程で起こるが、その後ゆっくりとした長時間にわたる重量変化が、特に $\text{CO}_2$ の吸着量測定において観測される。このような場合は、1時間当りの重量変化が吸着気体量の0.3%以下となるまで実験を続けた。

電気天秤の性能を活かすため、試料の重量は約200mg、金線の重量は約400mgにしてある<sup>\*)</sup>。圧力容器の容積が大きく、試料も少量であることから、気体の吸着あるいは脱着による圧力変化は確認されなかった。

### 3. 3. 3 容積法高圧気体吸着実験

ポリイミド中への $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ および $\text{N}_2$ の高圧吸着量測定は、Shahらの報告に従い容積法<sup>\*)</sup>によって行った。容積法吸着実験装置は、図 3.14に概略的に示してある。装置は全てステンレススチール製で、各接続部分もステンレススチールからなる。これらの部分への気体の導入は、やはりステンレススチール製ニードルバルブで調節される。気体だめAに任意の量の気体を入れ、次にバルブSを開くと吸着セルB中の高分子膜への吸着が始まる。

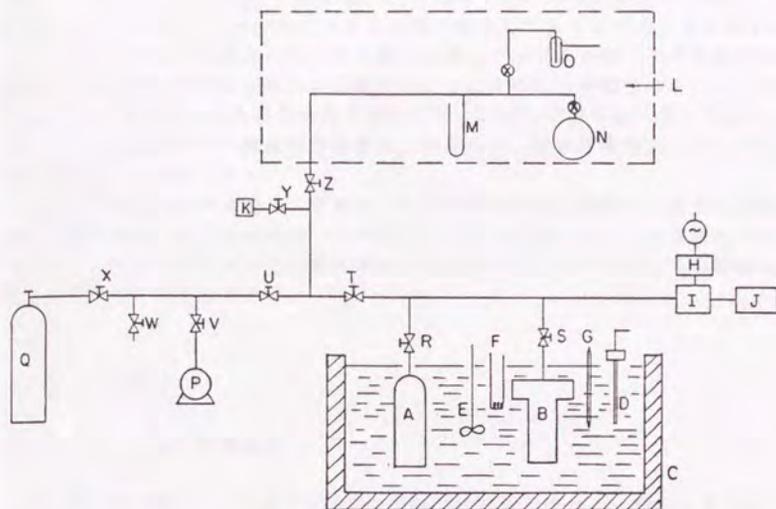


Figure 3.14 Diagram of high-pressure volumetric sorption apparatus.

KEY: (A) Gas Reservoir (B) Absorption Cell with Polymer Sample  
 (C) Constant-temperature Water Bath (D) Mercury Thermoregulator  
 and Controller (E) Stirrer (F) Heater (G) Thermometer  
 (H) Power Supply Regulator (I) Pressure Transducer (J) 5-digit  
 Multimeter (K) Thermocouple Gauge (L) Calibration System  
 (M) Mercury Manometer (N) Helium Reservoir (O) liq. N<sub>2</sub> Trap  
 (P) Mechanical Pump (Q) Gas Cylinder (R)~(Z) Needle Valves

取着セルは Parr Instrument Co. (Moline, IL)製で、二つに分れる円柱状のクランプを6本のボルトでセルと蓋の周りに固定することにより密閉される。気体のもれを防ぐために、セルと蓋の間には銅製のガスケットを用いている。取着セルは、内径約3.75cm(1.5インチ)、容積約125cm<sup>3</sup>であるが、適当な金属塊を入れることによって容積を減らすことができる。気体だめAと取着セルBは、35±0.1°Cに保たれた恒温水槽C中に入れてある。

取着実験に先立ち、取着セル中の試料高分子および全実験系をロータリーポンプPを用いて10<sup>-2</sup>torr以下の減圧下で十分に脱気する。同時に、恒温水槽Cの水温を実験温度に設定し、実験装置系の温度をこれに保つ。バルブSを閉じることによって取着セルBを他の部分から切り離し、次にバルブVを閉じ、試験気体をボンベQからバルブX, U, T, およびRを経て気体だめAに導入する。圧力は、圧力変換器I (Thurman Hydronic社製)によって測定し、出力の電

圧をマルチメータ(Hewlett Packard社製)で測定する。圧力変換器は、Dead Weight Gaugeを用いて0~300psiの圧力範囲で校正してある。バルブTを閉じることによりポンベと気体だめを切り離した後、バルブSを開くと収着実験が開始される。高分子試料が気体を収着することによる圧力の減少はIによって観測され、5時間以上圧力変化が見られなくなった時、収着平衡に達したものとした。高分子膜中への気体の溶解量は、初期圧力、最終平衡圧力、および各部分の容積から求められる。

収着装置の各部分の体積は、収着セルB中の空き容積も含めて、校正用実験系Lを用いるHelium Expansion Techniqueによって決定した。この実験系はガラス製で、ヘリウムだめNと水銀圧力計Mとからなり、ヘリウムだめの容積は蒸留水を用いて校正してある。

#### 第4節 物性測定

##### 3. 4. 1 比容と膨張係数

ポリカルボン酸ビニルおよびPTFEPの比容の温度依存性は、一般に行なわれるように水銀を詰めたディラトメータ(膨張計)を用いて測定した。まず、各試料とも実験最高温度まで毎分約0.5°Cで昇温した後、放冷、更に最低温度まで冷却する。その後再度、約0.5°C/分の昇温速度に保って測定を行った。PTFEPでは、降温過程も同程度の温度変化に保って測定を行った。

##### 3. 4. 2 密度

ポリカルボン酸ビニル、PETおよびPTFEPの密度は25.0°Cでヨウ化カリウム(KI)水溶液を用いた浮沈法によって求めた。即ち、試料の密度と等しいKI水溶液を求め、この密度をAnton Paar社製密度計(DMA 02D)で決定した。一方、多くのポリホスファゼンおよびポリイミドの密度は、硝酸マグネシウム水溶液あるいは硫酸亜鉛水溶液を用いた密度勾配管により、ポリホスファゼンは25.0°Cで、ポリイミドは23.0°Cで測定した。

##### 3. 4. 3 ガラス転移温度

高分子試料膜のT<sub>g</sub>はいずれも示差走査熱量測定(DSC)により決定した。ポリホスファゼンは毎分20°Cの昇温速度で、ポリカルボン酸ビニルおよびPETは10°C/分の昇温速度で、Du Pont社製熱分析装置(9900型)を用いて測定した。またポリイミドのT<sub>g</sub>は、Mettler社製熱分析システム(TA3000)によって20°C/分の昇温速度で測定した。

#### 3. 4. 4 分子量

ポリホスファゼンおよびポリカルボン酸ビニルの分子量は、ポリスチレンを標準として、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)によって見積もった。装置は島津製作所製液体クロマトグラフ830を用いた。ポリイミドの分子量は測定していない。

#### 3. 4. 5 元素分析

ポリカルボン酸ビニルの元素分析はPerkin-Elmer社製2400型全自動元素分析装置によって、安息香酸を標準試料に用いて行った。

#### 3. 4. 6 d-幅('d'-spacing)

各ポリイミドの高分子鎖間距離の指標とされているd-幅('d'-spacing)は、NASA Langley Research CenterのAnne K. St. Clair博士の御協力により、X線結晶解析に基づき決定した。

#### 3. 4. 7 相転移

PTFEPの結晶相からメゾ(中間)相への相転移は、DSCによる熱分析の他に、Leitz社性の加熱が可能な偏向顕微鏡によっても観察を行った。

#### 3. 4. 8 非線形最小二乗法

二元収着モデルおよび二元輸送モデルによる実験結果の数値解析は、次のプログラムを用いる非線形最小二乗法によって行った。『第5章』のポリカルボン酸ビニルの結果に対しては工業技術院RIPS(Research Information Processing System)に移植されたSALSプログラム<sup>13,14)</sup>を、『第6章』のポリイミドについてはSyracuse大学ACS(Academic Computer Service)のSASプログラムを利用した。

第1節 ポリ[ビス(トリフルオロエトキシ)ホスファゼン]

4.1.1 はじめに

ポリホスファゼン中への気体の透過性と化学構造との関係を明らかにするために、先ず市販品として容易に入手可能なPTFEPを試料として選んだ。多くのポリホスファゼンは室温付近の温度においてゴム状態にあり、タイムラグ法透過実験によってP, D, Sを同時に決定できる。本章では、PTFEPを含めてすべてのポリホスファゼンの気体透過挙動を室温付近において測定し、気体透過性と化学構造との関係を検討した。

PTFEPは $T_g$ が約 $-70^{\circ}\text{C}$  (図 4.1参照)の結晶性ゴム状高分子<sup>119, 120)</sup>で、 $60\sim 90^{\circ}\text{C}$ において三次元(3D)結晶からメゾ相と呼ばれる二次元(2D)結晶への転移、 $T(1)$ 転移が熱測定<sup>139-141)</sup>、粘弾性測定<sup>140-142)</sup>等によって観測されている。気体透過挙動がほとんどの高分子の $T_g$ 上下において変化することが知られている(『背景』参照)。これに対し、結晶の相転移温度上下における気体透過挙動については、十分に検討されていない<sup>119)</sup>。 $T(1)$ 以下における輸送パラメータと共に、転移温度 $T(1)$ 以上において求められた気体透過性<sup>117)</sup>との比較からも側鎖の化学構造と透過性、 $T(1)$ 転移との関係について検討する。

4.1.2 熱物性と高次構造

先ず用いた試料膜の熱物性をDSCによって、温度-比容関係をディラトメータによって調べ(図 4.1)、転移温度、体膨張係数 $\alpha$ の結果を表 4.1に示した。両測定の結果は良く対応し、従来知られているように $70^{\circ}\text{C}$ 付近に $T(1)$ 転移に伴う吸熱現象と比容の大きな変化が見られ、ディラトメータではその履歴現象も観察した。比容はその $T(1)$ において約3%増加した。また $T(1)$ でのエンタルピー変化( $\Delta H[T(1)] = 5.24\text{cal/g}$ )は、 $T_m$ におけるメゾ相の融解に伴う変化( $\Delta H[T_m] = 0.67\text{cal/g}$ )より大きいことも確認された。PTFEPは結晶性の高分

Table 4.1 Physical Properties of Poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene].

$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T(1)$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$d^{25}$ ( $\text{g/cm}^3$ )	$\alpha \times 10^4$ ( $\text{deg}^{-1}$ )		
				( $25-45^{\circ}\text{C}$ )	( $75-140^{\circ}\text{C}$ )	( $225-255^{\circ}\text{C}$ )
-75.3	69.9	217.8	1.707	6.24	8.67	13.13

子であることが知られているが、室温と $T_m$ 以上での広角X線回折の観察結果から、本試料の結晶化度は室温で約60%であることが分った<sup>134)</sup>。

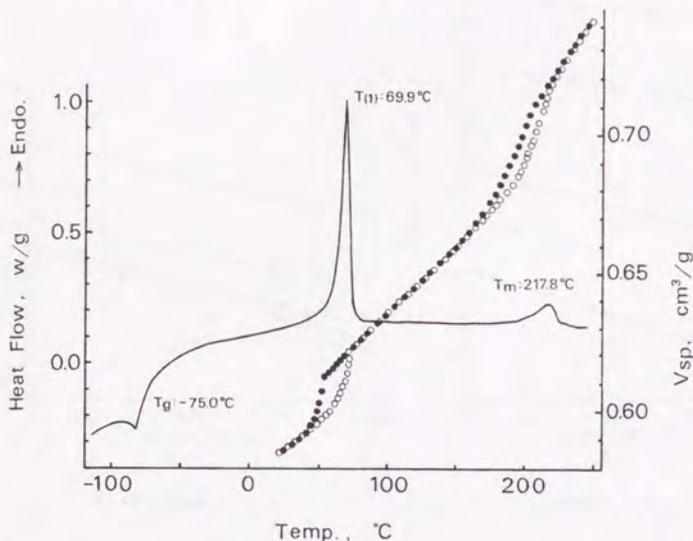


Figure 4.1 DSC scan and temperature-specific volume relationship for PTFEP. ○; Heating process, ●; Cooling process.

#### 4. 1. 3 T(1)転移以下の気体透過挙動

T(1)以下の約15~45°Cにおいて、十四種類の気体の透過実験を行ったが<sup>134)</sup>、図 4.2~4.4には希ガスのP, D, Sの温度依存性が示してある。この温度範囲においては、いずれの気体も各係数が直線的なArrheniusプロットを示し、DSCおよびディラトメータ測定から予想されるように、この温度域での相転移等による変化は見られなかった。各気体の輸送パラメータは章末の表 I にまとめられている。

#### 4. 1. 4 PTFEPの特徴

##### 1) 拡散性

気体透過性の特徴を明らかにするため、表 4.2でO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>の25°CにおけるP, D, Sの各係数を他のゴム状高分子と比較した。PTFEPのPはシリコンゴム(PDMS)には及ばないものの低密度ポリエチレン(LDPE)より一桁以上、天然ゴム

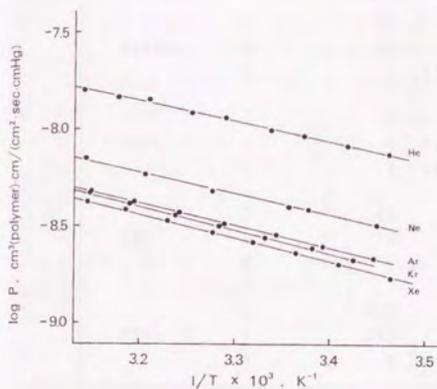


Figure 4.2

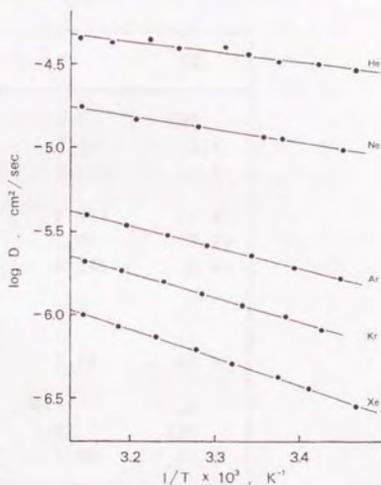


Figure 4.3

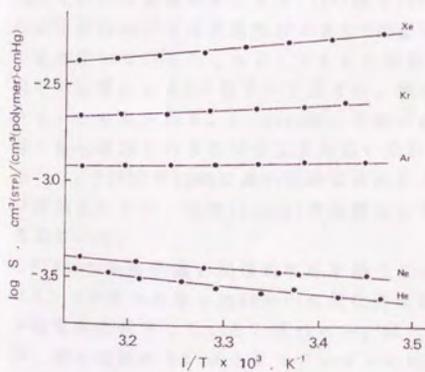


Figure 4.4

Figure 4.2 Arrhenius plots of the permeability coefficients for the noble gases in PTFEP.

Figure 4.3 Arrhenius plots of the diffusion coefficients for the noble gases in PTFEP.

Figure 4.4 Van't Hoff plots of the solubility coefficients for the noble gases in PTFEP.

Table 4.2 Comparison of Transport Coefficients at 25°C for O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> in Some Rubbery Polymers

Polymer/Coefficient*		O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
PTFEP	P	35.4	14.7	196
	D	27.8	17.2	12.7
	S	1.27	0.858	12.9
LDPE	P	2.71	0.859	11.6
	D	4.73	2.98	3.38
	S	0.574	0.288	3.42
NR <sup>b</sup>	P	24	8.1	131
	D	16	11	11
	S	1.5	0.74	11.9
PDMS	P	600	279	3190
	D	185	149	135
	S	3.24	1.88	23.6

a: Units; P =  $\times 10^{10}$  cm<sup>3</sup>(STP)·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg),

D =  $\times 10^7$  cm<sup>2</sup>/sec, S =  $\times 10^3$  cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg].

b: Ref. 143

(NR)より50%程度大きくなる。Sの値はLDPEの約二倍、NRと同程度であり、PTFEPの比較的高い気体透過性が大きいDに起因していることが分る。更に、PTFEPが結晶化していることから、「2.5.3 結晶の影響」で述べたようにβ因子、τ因子の影響によるDの低下が予想され、無定形相中のDは表4.2で示した値より大きいと考えられる。Allcockは、主鎖が炭素より大きな原子(ケイ素やリン等)から構成される高分子はより高い柔軟性、運動性が期待できると述べている<sup>144)</sup>。PTFEPやPDMSの高い気体拡散性から、これらの高分子鎖の高い運動性が推測されるが、現在Allcockの指摘のように主鎖のヘテロ元素に起因すると考えている。

PTFEPが比較的高い気体拡散性を持つことは明らかとなったが、用いた試料は4.1.2で述べた通り約60%の結晶化度を持ち、結晶領域の存在により試料膜の拡散性は低下していると思われる。従って、類似の化学構造を有した無定形の、即ち結晶のないポリホスファゼンには、より高い気体拡散性が期待できる。このようなポリホスファゼンを得る一つの方法は、側鎖が二種類以上の化学構造からなる高分子とすることである。非対称な構造の高分子とすることによって結晶化を防ぐか、結晶化率を低下させることが可能と考えられ、今後の検討課題である。

ある高分子における透過気体の $E_a$ と直径 $d$ との間の関係については、これまでに多く調べられてきた<sup>9, 10, 22, 118</sup>。このような関係が、測定されていなくても気体の $E_a$ を予測するのに有用なばかりでなく、拡散機構を考察する上でも重要だからである。分子モデルの観点に立った拡散機構の考察に従って、PaceとDatyner<sup>100</sup>は $E_a \sim d$ の、Meares<sup>101</sup>やDiBenedetto<sup>92</sup>、DiBenedettoとPaul<sup>93</sup>は $E_a \sim d^2$ の相間性を、各々の拡散モデルから理論的に主張している。ここでは主に高分子の拡散における特徴を知る目的で、図 4.5にPTFEPについて、また図 4.6にLDPEとPDMSについて $E_a$ と $d^2$ の関係を示してある。尚、 $d$ は気体の粘度から求めたLennard-Jonesの直径<sup>149</sup>を用いている。

いずれの高分子においても $d$ が大きいほど $E_a$ が大きくなり、PTFEPとLDPEではほぼ直線関係が得られたが、その傾きはPTFEPの方が小さい。但し、この直線関係は球状の気体を重視した結果である。これに対し、PDMSでは $d^2$ 軸に対して凹型となり、ここには示していないがむしろ $d$ に対して直線的な関係が得られた。従って、 $E_a$ の分子径依存性は

$$PDMS < PTFEP < LDPE$$

となるが、これは気体の $D$ の大きさと逆の順序である。

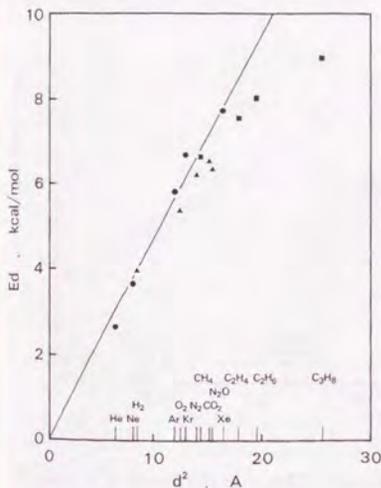


Figure 4.5 Activation energies for diffusion vs.  $d^2$  for 14 gases in PTFEP.  $d$  is the Lennard-Jones diameter.

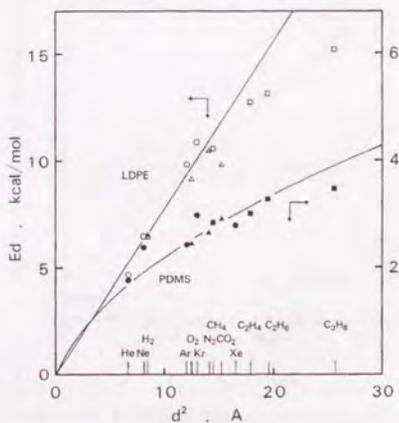


Figure 4.6 Activation energies for diffusion vs.  $d^2$  for 13 gases in PDMS and LDPE.  $d$  is the Lennard-Jones diameter.

## 2) 溶解性

高分子中への気体の溶解度は気体の物理定数、Lennard-Jones定数<sup>23)</sup>、沸点<sup>24)</sup>、臨界温度や臨界圧力<sup>24), 25)-26)</sup>に関係づけられている。ここでは MichaelsとBixler<sup>23)</sup>の結果と比較するために、25°Cにおける $\log S$ とLennard-Jones定数 $\epsilon/k$ <sup>14)</sup>との関係をPTFEP, PDMS, LDPEの三種類の高分子について求め、PTFEP中への気体溶解性をPDMSおよびLDPEと比較した。

図 4.7はPTFEPの結果で、CO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>Oを除いた気体の $\log S$ と $\epsilon/k$ の間に右上がりの直線関係が見られる。PDMSとLDPEでは、図 4.8に示したようにCO<sub>2</sub>を含めた全気体について直線関係が得られ、平行に近い関係になっている。MichaelsとBixlerはLDPEやNRの同様な関係をベンゼンやn-ヘプタン中への気体の溶解性と比較し、互に平行な関係にあることから、有機液体と高分子中への気体の溶解挙動の類似性を指摘している<sup>23)</sup>。PTFEP中への気体の溶解性は図 4.8中に破線で示したように、これらの関係とは明らかに異なっている。この原因としてはポリホスファゼンの主鎖の影響と側鎖トリフルオロエトキシ(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)基の影響とが考えられるが、後述の他のポリホスファゼンの結果と比較して側鎖の影響であることが明らかになった。

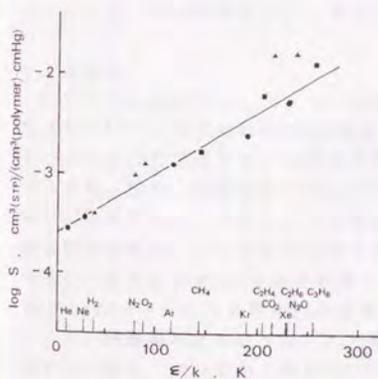


Figure 4.7 Solubility coefficients at 25°C vs.  $\epsilon/k$  for 14 gases in PTFEP.  $\epsilon/k$  is the Lennard-Jones force constant.

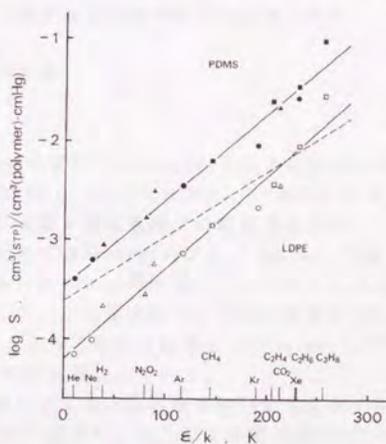


Figure 4.8 Solubility coefficients at 25°C vs.  $\epsilon/k$  for 13 gases in PDMS and LDPE.  $\epsilon/k$  is the Lennard-Jones force constant. Dashed line is the data of PTFEP shown in Figure 4.7.

図 4.7 において、 $\text{CO}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}$  の PTFEP 中への溶解性が他の気体の傾向、即ち直線関係から外れていることが分る。 $\text{CO}_2$  の溶解度に関して同様の結果が El-Hibri<sup>146)</sup> と Paul<sup>148)</sup> や Stern<sup>146)</sup> によって、各々ポリフッ化ビニリデン、ポリトリフルオロプロピルメチルシロキサンで得られている。即ち、フッ素原子を含有するゴム状高分子中への  $\text{CO}_2$  の溶解性が他の気体に比べて相対的に高く、本研究においては極性分子である  $\text{N}_2\text{O}$  の溶解性も高くなっている。El-Hibri と Paul<sup>146)</sup> や Stern<sup>146)</sup> の結論のように、フッ素原子あるいはフッ素原子を有する官能基による高分子の極性と溶解分子の極性との相互作用が原因と考えられる。三種類の構造の異なる高分子において同様な結論が得られたことから、これはゴム状高分子における一般的な傾向と思われる。従って、フッ素原子を含む構造を導入することによって、ゴム状高分子中への極性気体の溶解度を高めることができると考えられる。

(式 2.47) に示したように、結晶中へは一般に気体が溶解しない。従って、約 60% の結晶を持つ PTFEP 試料中への  $S$  は、その無定形部分の溶解度の約 2/5 に過ぎないと考えられる。気体の溶解性および拡散性を PTFEP から大きく変えずに、無定形のポリホスファゼンが得られるれば、溶解性を倍以上高めることができ、結果的に透過性を更に高めることが期待できる。4.1.4-1) でも述べたように、今後非対称なポリホスファゼンの気体透過性を検討する必要がある。

#### 4. 1. 5 T(1) 転移以上の気体透過挙動

##### 1) 透過性

T(1) 上下における  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  の透過性の変化が Mizoguchi により詳細に検討された<sup>147)</sup>。各気体の  $P$  の温度依存性は図 4.9 のようになり、いずれの気体についても 70°C 付近で大きな変化が昇温過程と降温過程での履歴現象を伴って見られた。即ち、昇温過程では 45°C 付近までは Arrhenius プロットにおいて直線的に増加するが、それ以上では増加率が徐々に上昇する。65°C 付近からは急激な増加に転じ、これが約 71°C まで続くが、この温度以上では再び直線的増加を示す。昇温過程での  $P$  の変化の様子は、DSC 測定の結果および Suzuki<sup>148)</sup> による PTFEP 中への水の透過性の温度依存性に類似している。

一方、降温過程においては、T(1) 転移にともなう変化域が約 15°C 低温側に移動する。即ち、約 56°C から急激な  $P$  の減少が始まり、約 35°C で昇温過程での  $P$  と一致する。こうして観察された履歴現象は、ディラトメータ測定の結果と良く対応している。尚、昇温過程では各測定温度での経時変化はほとんど見られない。また、降温過程でも約 59°C 以上と約 35°C 以下では 24 時間経過後も変化はないが、降温過程の 59~35°C の温度域では明らかな時間依存性を示した。しかし、時間変化が 1 時間当たり 0.1% 以下とほとんど変化の見られなくなるまで充分経過した後においても昇温過程での値には一致せず、履歴現象は実験時間内では消滅しない。

多くの気体について、T(1) 以上の温度における  $P$  を T(1) 以下の値と比較する

と、約30°Cの温度上昇に対して数倍に増加する。これをCO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、HeおよびXeについて表 4.3に45°Cと75°Cの透過係数で比較してある。

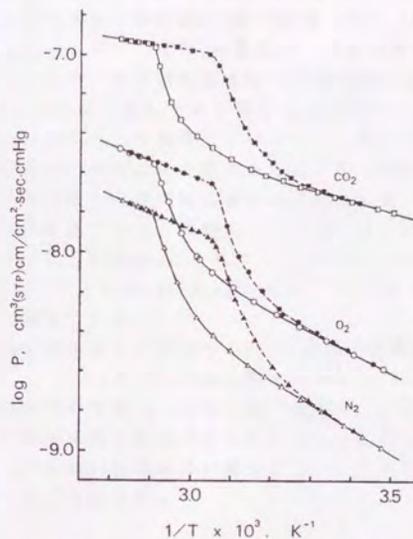


Figure 4.9 Arrhenius plots of the permeability coefficients for CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> in PTFEP below and above T(1).<sup>117)</sup>

□, ○, △: Heating process. ■, ●, ▲: Cooling process.

Table 4.3 Comparison of Transport Coefficients\* at 45°C and 75°C<sup>117)</sup>

Gas	P		D		S	
	45°C	75°C	45°C	75°C	45°C	75°C
He	1.56	5.24	4.55	7.71	0.343	0.680
O <sub>2</sub>	0.590	3.01	0.440	1.54	1.19	1.96
N <sub>2</sub>	0.275	1.66	0.329	1.22	0.553	1.36
CO <sub>2</sub>	2.66	11.7	0.254	0.973	10.5	12.0
Xe	0.422	2.81	0.101	0.508	4.18	5.52

\*: Units; P =  $\times 10^8$  cm<sup>3</sup>(STP)·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D =  $\times 10^6$  cm<sup>2</sup>/sec, S =  $\times 10^3$  cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg].

## 2) 溶解・拡散性

一般に、3D結晶中への気体の溶解および拡散は起こらない<sup>12, 22, 23, 113)</sup>とされている。また、アイソタクチックポリプロピレン(i-PP)のネマティック液晶相中へは、塩化メチレンが活量0.4まで吸着しないと報告されている<sup>147)</sup>。従って、ここで観察されたT(1)でのPの変化は、気体の溶解と拡散が2D結晶のメゾ相中で可能なためか、単に相転移に伴う拡散過程の変化によるものか明らかでない。Mizoguchiらはこれについて検討し、PTFEPのメゾ相中へは気体の溶解・拡散とも可能であることを報告している<sup>117)</sup>。即ち、CO<sub>2</sub>の吸着実験からメゾ相への溶解が可能であることを明らかにし、その溶解度を決定した。また、遅れ時間および透過係数と吸着平衡における溶解度係数の比のいずれからも良く一致した拡散係数を得ている。同時に、これらの値を分散型二相系高分子中への気体透過モデル式、Robesonによりコポリマー中へのO<sub>2</sub>の透過に適用されたMaxwellの方程式<sup>148)</sup>とHiguchi-Higuchiの式<sup>149)</sup>に適用して、実験結果と矛盾のないことを確認している。

T(1)以上では無定形相とメゾ相中へのCO<sub>2</sub>の拡散係数がほぼ一致するとの結果に基づき、(式 1.1)と(式 1.2)から各々求めたDとSのT(1)転移に伴うの変化も五種類の気体について表 4.3にまとめてある<sup>117)</sup>。ただし、Sは無定形相、メゾ相いずれの溶解度係数をも表わすものではなく、高分子全体の平均溶解度係数である。D、SともT(1)転移に伴い増加するが、透過性の増加の多くがDの増加に依存していることが分る。

### 4. 1. 6 側鎖の影響

図 4.10(a)~(c)に示した顕微鏡観察の結果からは、Schneiderら<sup>139)</sup>の報告と同様にT(1)上下における大きな構造変化は予想されない。しかし、T(1)転移に伴う種々の物性の変化が数多く報告されている<sup>114, 115, 139-142)</sup>。Allenらは結晶相とメゾ相をX線結晶解析によって比較し、T(1)転移によって主に側鎖の運動が可能となり、高分子主鎖方向の秩序が失われることを明らかにしている<sup>140)</sup>。また、AlexanderらはT(1)上下における<sup>19</sup>Fや<sup>1</sup>HのNMR測定の結果から、T(1)以上において側鎖の運動性が一種類であると報告している<sup>140)</sup>。NMR測定の結果とメゾ相中へのCO<sub>2</sub>のDが無定形相の値とほぼ等しいとしているMizoguchiらの考察<sup>117)</sup>とが対応している点が注目される。

これらの報告から、T(1)上下において観察された気体透過性の変化の過程と側鎖構造の関係が次のように予想される。側鎖が配向することによって結晶構造が生じ、そこは気体にとって透過不能な部分となる。これまでに報告されている結晶性のポリホスファゼンは、側鎖にハロゲン原子あるいは芳香環等の極性を有していることから、結晶相の形成には側鎖の極性が必要と思われる。温度の上昇によってT(1)、即ち、結晶の秩序の一部が失われる温度に達すると、側鎖はかなり大きな運動性を持ち、その側鎖構造の間に気体が溶解し、拡散可能になるのであろう。このメゾ相における側鎖の運動性は、i-PPの液晶相の運

動性よりかなり高いと思われる。また、4.1.4-2)で述べたように側鎖の $\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{O}$ 基がPTFEPの特徴的な気体溶解性の原因であることを合せて考えると、ポリホスフェゼンでは側鎖の化学構造が高次の構造や熱物性のみならず気体透過性にも大きく影響すると考えられる。

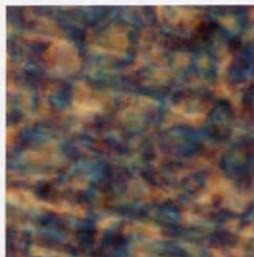


Figure 4.10(a)

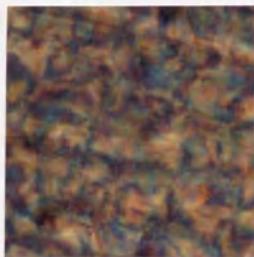


Figure 4.10(b)

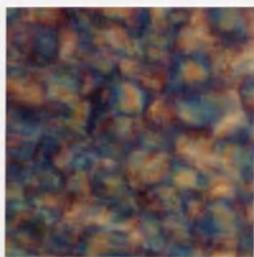


Figure 4.10(c)

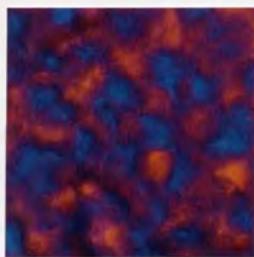


Figure 4.10(d)

Figure 4.10 Optical micrographs of a PTFEP membrane.  
(a) 33°C, (b) 93°C, (c) 200°C, (d) 210°C.

#### 4.1.7 まとめ

PTFEP中への気体透過実験結果から次のことが明らかになった。

- 1) 高い気体拡散性を有し、その原因は主鎖を構成する径の大きなヘテロ原子に起因すると思われる。
- 2) 側鎖の極性が他のゴム状高分子や有機液体とは異なる気体の溶解挙動の原因となっている。
- 3) 側鎖の極性が極性を有する $\text{CO}_2$ や $\text{N}_2\text{O}$ の溶解度を高めている。
- 4) 側鎖の化学構造が高次構造や気体透過性等の物性に大きく影響している。

## 第2節 ポリアルコキシホスファゼン

### 4. 2. 1 はじめに

前節においてPTFEP中への気体透過性と側鎖の化学構造との関連について調べ、 $CF_2CH_2O$ 基の極性が、気体の溶解性、透過性に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。しかし、ポリホスファゼンの気体透過性と化学構造との関連を考察するには、更に多くのポリホスファゼンについて検討する必要がある。ここでは側鎖に極性を持たない、構造の類似した四種類のポリアルコキシホスファゼン、三種類のポリジブトキシホスファゼン(PBuP)とポリジneo-ペンチルオキシホスファゼン(Pneo-PeP)を用いて気体透過性を比較検討した<sup>18,19)</sup>。

側鎖の影響としては、化学的な相互作用と構造的な影響が考えられる。側鎖に極性を持たないポリホスファゼンの気体透過性について検討した理由は、PTFEPの結果と比較することによって、側鎖の化学的な影響について考察するためである。また、構造の類似した幾つかのポリホスファゼンを比較した理由は、異性体の関係にあるわずかな側鎖構造の相違が、気体透過性に及ぼす影響の程度を明らかにするためである。

### 4. 2. 2 熱物性と高次構造

これらのポリホスファゼンの化学構造と物性は表 3.1に示してあるが、いずれの高分子も約5~30℃の気体透過性測定温度範囲においてゴム状態にあり、DSC測定からこの温度範囲における相転移等の状態変化はない。また広角X線回折の観察から、本節で検討したポリホスファゼンはいずれも無定形の高分子と考えられ。

### 4. 2. 3 輸送パラメータ

いずれのポリホスファゼンについても十種類以上の気体について透過実験を行った。このうち最も高い気体透過性を持つポリジn-ブトキシホスファゼン(Pn-BuP)のP、DおよびSの温度依存性を希ガスについて図 4.11~4.13に例示した。Pn-BuPのPは、多くの気体において25℃で $10^{-8} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ の桁に達し、ゴム状高分子ではPDMSに次ぐ高い気体透過性を示す。XeやCO<sub>2</sub>のような嵩高い気体の方がHeやH<sub>2</sub>等小さな気体よりPが大きくなるのが気体透過性における特徴で、希ガス間のPを比較すると

$$\text{Ne} < \text{He} < \text{Ar} < \text{Kr} < \text{Xe}$$

の順となる。

Dについて比較すると、通常見られるように小さな気体ほど大きい値を示すが、気体依存性は小さく、例えばD(He)はD(Xe)の15倍ほどにすぎない。Sも一般に認められる傾向を示し、大きな気体ほどその値が大きくなるが、気体依存

性はDのそれより大きくS(Xe)はS(He)の約95倍となる。その結果としてP(Xe)がP(He)より大きくなる。即ち、Pn-BuPの気体透過性はPDMSなどに見られるように主に溶解度により左右され、従ってその透過選択性は溶解度選択的となる。

側鎖がn-ブチル基から分岐したポリジ-ブトキシホスファゼン(Pi-BuP)、ポリs-ブトキシホスファゼン(Ps-BuP)の気体透過性は、全体的に順次低下した。

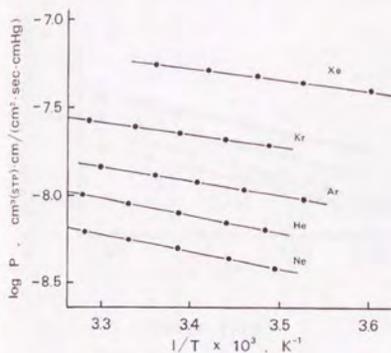


Figure 4.11

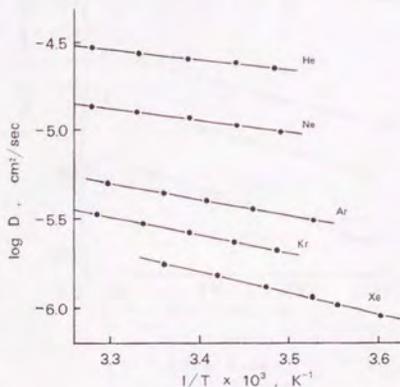


Figure 4.12

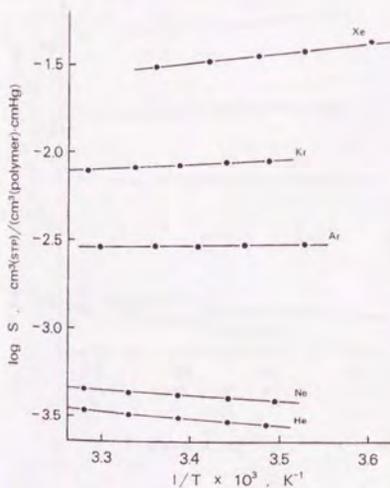


Figure 4.13

Figure 4.11 Arrhenius plots of the permeability coefficients for the noble gases in Pn-BuP.

Figure 4.12 Arrhenius plots of the diffusion coefficients for the noble gases in Pn-BuP.

Figure 4.13 Van't Hoff plots of the solubility coefficients for the noble gases in Pn-BuP.

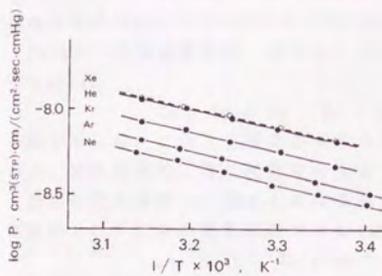


Figure 4.14

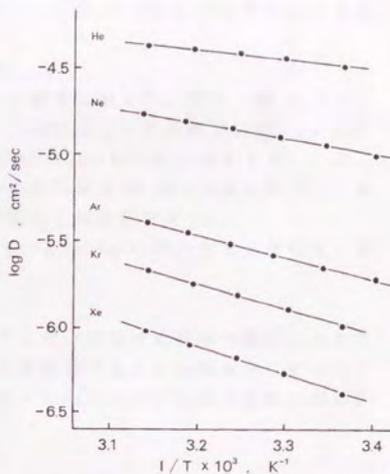


Figure 4.15

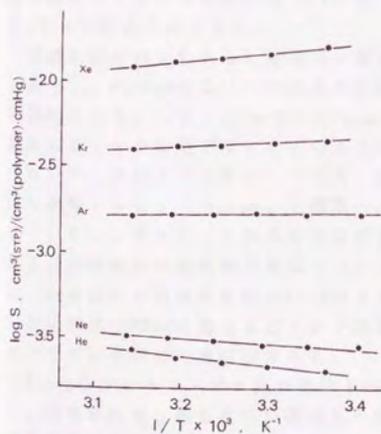


Figure 4.16

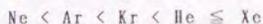
Figure 4.14 Arrhenius plots of the permeability coefficients for the noble gases in Ps-BuP.

Figure 4.15 Arrhenius plots of the diffusion coefficients for the noble gases in Ps-BuP.

Figure 4.16 Van't Hoff plots of the solubility coefficients for the noble gases in Ps-BuP.

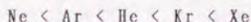
Ps-BuPのP, D, Sの温度依存性を希ガスについて図 4.14~4.16に例示してあるが、気体透過性はPn-BuPと異なっている

Ps-BuPのP, D, Sの温度依存性を希ガスについて図 4.14~4.16に例示してあるが、気体透過性はPn-BuPと異なっている



の順となり、Pの低下は大きな気体において顕著であった。即ち、図 4.12と 4.15との比較からHeやNeのDはPn-BuPとPs-BuPにほとんど差がないが、Ps-BuP中へのXeのDはPn-BuPの約25%となり、 $D(\text{He})/D(\text{Xe})$ が80位に増加する。一方、図 4.13と4.16との比較から、Ps-BuP中への各気体のSは50~70%に低下し、気体依存性は $S(\text{He})/S(\text{Xe})$ が80位でPn-BuPの場合と同程度である。

Pi-BuPの気体透過性は、各気体ともPn-BuPとPs-BuPの間の大きさとなり、希ガスのPは



の順であった。これら三種類のポリホスファゼンは互に異性体の関係にありながら、気体透過性、特に拡散性に大きな差が表われることが明らかになった。

側鎖の炭素数が増すと共に嵩高くなったPneo-PePの気体透過性は更にDが減少し、下記の四種類の希ガスのPは



の順で、小さい気体ほど透過性が高くなった。その他の気体についても同様で、 $\text{H}_2$ のPが $\text{CO}_2$ より大きくなり、透過選択性は主に拡散性に依存する拡散性選択的である。四種類のポリアルコキシホスファゼンについて、測定した幾つかの気体の輸送パラメータを各々表 4.4にまとめた。その他の気体については章末の表 II~Vにまとめている。

側鎖に枝分れしたあるいは嵩高い基を導入することにより気体透過性が大きく低下し、Pn-BuPにおいて溶解度選択的の透過選択性が、Pneo-PePでは拡散性選択的となる。しかし、Pn-BuPとPneo-PePの側鎖構造の化学式上の相違は、炭素数にして一つに過ぎない。このような大きな変化の原因は定量的な議論はできないが、次のように推定している。自由体積量の変化は小さな気体の透過性にも影響するはずであるが、三種類のPBuP中へのHe, Neの透過性はあまり変化していない。従って、これらの主な相違は自由体積量ではなく、透過に利用される自由体積の分布状態が異なっているためと考えられる。Pneo-PePにおいては、Heを含めて気体拡散性がPs-BuPより低下していることから自由体積の量・分布状態共にPBuPと異なることが予想される。幾つかの他のポリアルコキシホスファゼンを用いて検討中である。

Sternらはシリコンゴム系の高分子の構造と気体透過性の関係について検討し、同様の結果、即ち嵩高い置換基の導入による拡散性の低下と透過選択性の溶解度選択性から拡散性選択性への変化、を得ている<sup>47)</sup>。van Amerongenのポリブタジエン-ポリイソプレン-ポリ-2,3-ジメチルブタジエンを用いた結果でもDの低下が観測されている<sup>13, 44)</sup>。いずれの場合も同時にTgの上昇を伴っており、Tgを高くする化学構造の変化は、ゴム状高分子の気体拡散性を低下させると思われる。

Table 4.4 Comparison of Transport Coefficients at 25°C for He, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and Xe in Polyalkoxyphosphazenes

Polymers/Coefficients*		He	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Xe
Pn-BuP	P	84.7	128	647	548
	D	268	51.0	35.4	18.2
	S	0.316	2.52	18.3	30.2
Pi-BuP	P	106	86.6	395	196
	D	437	47.8	30.4	9.79
	S	0.240	1.81	13.0	19.7
Ps-BuP	P	67.1	40.7	177	67.9
	D	334	27.8	17.1	4.32
	S	0.201	1.46	10.4	15.7
Pneo-PeP	P	60.2	15.4	48.7	
	D	256	8.40	3.94	
	S	0.236	1.83	12.2	

\*: Units; P =  $\times 10^{10}$  cm<sup>3</sup>(STP)·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D =  $\times 10^7$  cm<sup>2</sup>/sec, S =  $\times 10^3$  cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg].

#### 4. 2. 4 拡散性と溶解性

四種類のポリアルコキシホスファゼン中への気体の拡散性と溶解性の相違を、拡散性については透過気体のE<sub>a</sub>と分子径との関係で、溶解性についてはlog Sとε/kとの関係で比較した。

図 4.17に球形の気体、希ガスおよびメタンのE<sub>a</sub>とd<sup>2</sup>の関係を示した。やはりdが大きいほどE<sub>a</sub>が大きくなる右上がりの関係が得られるが、その様子はそれぞれ高分子によって異なる。即ち、Pn-BuPはd<sup>2</sup>軸に対して凹に、Pneo-PePは凸になる。Pi-BuPとPs-BuPについてはより直線的な関係となるが、Pi-BuPの傾きの方が小さい。E<sub>a</sub>とd<sup>2</sup>との間の直線関係を考えると、Dの大きな高分子については小さな指数nで得られ、Dの低下に伴ってnが大きくなっている。これは前節で比較したPDMS, PTFEP, LDPEの関係と一致する傾向である。前述のように、E<sub>a</sub>~d<sup>2</sup>の関係が幾つもの透過モデルで提案され、これらにおいてnは整数である。しかし、ここで調べたポリホスファゼンではnが1から3間の値となり、理論的にも、現象論的にも更に検討する必要がある。

分子モデルから導かれたE<sub>a</sub>~d関係の多くは二種類のパラメータ、即ち距離に関するパラメータとエネルギーに関するパラメータによって記述されている(2.4.1「分子モデル」参照)。前者はセグメント距離、ジャンプ距離、高分

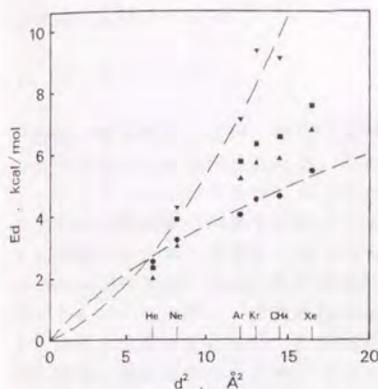


Figure 4.17 Activation energies for diffusion vs.  $d^2$  for 13 gases in Pn-BuP (●), Pi-BuP (▲), Ps-BuP (■), and Pneo-PeP (▼).  $d$  is the Lennard-Jones diameter.

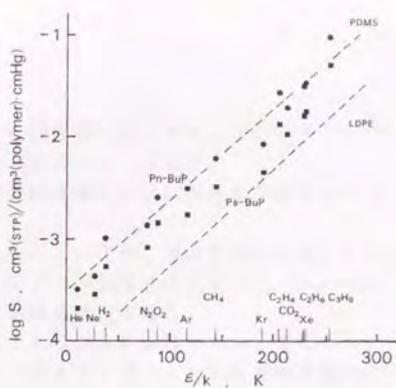


Figure 4.18 Solubility coefficients at 25°C vs.  $\epsilon/k$  for 13 gases in Pn-BuP (●) and Ps-BuP (■).  $\epsilon/k$  is the Lennard-Jones force constant. Dashed lines are the data of PDMS and LDPE shown in Figure 4.8.

子鎖間距離等であり、後者は凝集エネルギー密度やLennard-Jonesの定数などである。ポリホスファゼンの主鎖構造が側鎖によらずほぼ一定していることと、特にPBuP間では構造が類似していることから、エネルギーパラメータに大差はないと考えられる。従って、側鎖が枝分れし、嵩高くなることにより距離パラメータが増すことになる。それはBrandtのモデル<sup>97)</sup>によれば高分子の分子径、DiBenedetto<sup>98)</sup>やPaulとDiBenedetto<sup>99)</sup>のモデルではセル体積、またPaceとDatynerのモデル<sup>100)</sup>では平衡時の分子間距離となる。側鎖の構造の変化がこれらの高分子に関する距離パラメータを変えると考えられる。

25°Cにおける各気体の  $\log S$  と  $\epsilon/k$  の関係を Pn-BuP と Ps-BuP について図 4.18 に示した。各高分子について、すべての気体が同一の直線関係に従っていると考えられる。Pi-BuP と Pneo-PeP の関係はこれらの間に位置し、互に平行に近い関係になった。この結果は構造の類似性を考慮すると理解されるが、これらは更に PDMS と LDPE の結果ともほぼ平行な関係である。PDMS と LDPE の結果は図 4.18 に各々破線で示した。従って、Michaels と Bixler<sup>23)</sup> の結果を合わせて考えると、本節で検討した側鎖がブチル基やペンチル基のポリホスファゼンは PDMS、LDPE および非極性の有機液体と類似した気体の溶解挙動になることが分る。同時に、強い極性がないポリアルコキシホスファゼン中への気体溶解挙動が、PTFEP とは異なることが明らかになった。この結果に基づいて、PTFEP 中への気体溶解挙動が LDPE や PDMS と異なる原因を主鎖の影響ではなく、 $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}$  基の極性

と結論した(4.1.4-2)。

#### 4. 2. 5 まとめ

側鎖に極性を持たない、構造の類似した四種類のポリアルコキシホスファゼンの気体透過性を比較した結果、次のことが明らかになった。

- 1) ポリアルコキシホスファゼン中への気体透過性には、異性体の関係にあるわずかな側鎖構造の相違も反映される。
- 2) 側鎖に枝分れした嵩高い基を導入することにより、気体透過性が低下する。Pn-BuPはPDMSに次いで高い気体透過性を示すゴム状高分子であるが、Pneo-PePはエチレン-プロピレン共重合体に近い気体透過性である。
- 3) 側鎖の構造の変化に伴い気体拡散性とその気体依存性が大きく変化した。
- 4) 側鎖に極性を持たないポリアルコキシホスファゼンへの気体溶解挙動は、PDMS、LDPEあるいは非極性の有機液体と類似している。

### 第3節 芳香環を含むポリホスファゼン

#### 4. 3. 1 はじめに

ポリホスファゼン中への気体透過性が、側鎖アルコキシ基の構造によって大きく影響されることが分った。次に、側鎖構造中の芳香環の影響について検討するため、ポリジ

-フルオロフェノキシホスファゼン(Pp-FPhP)、ポリジベンゾオキシホスファゼン(PBzP)、ポリジ

-フルオロベンジルオキシホスファゼン(Pp-FBzP)の三種類のポリホスファゼンの気体透過性を測定した。

#### 4. 3. 2 熱物性と高次構造

本節で用いたポリホスファゼンの物性も表 3.1にまとめてある。広角X線回折観察の結果から、Pp-FPhPは無定形の高分子であるが、PBzPとPp-FBzPとは結晶構造を持つことが分った。しかし、その結晶構造に関する報告はこれまでになく、回折結果の解析は現在困難である。従って、PBzPとPp-FBzPの結晶化度は決定できないが、回折強度からPBzPの結晶化度は高く、Pp-FBzPの結晶化度はPBzPより低いと予想される。

#### 4. 3. 3 輸送パラメータ

いずれのポリホスファゼンについても、約25~45℃における十種類以上の気体の透過性を測定した。図 4.19~4.21にPp-FPhPのP、D、Sの温度依存性を希ガスについて示した。Pp-FPhPは本研究におけるポリホスファゼン中最も気体

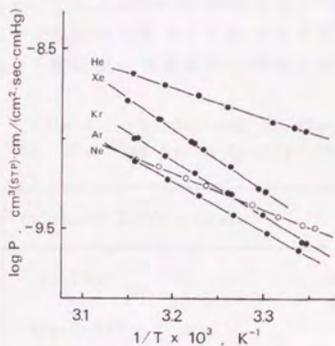


Figure 4.19

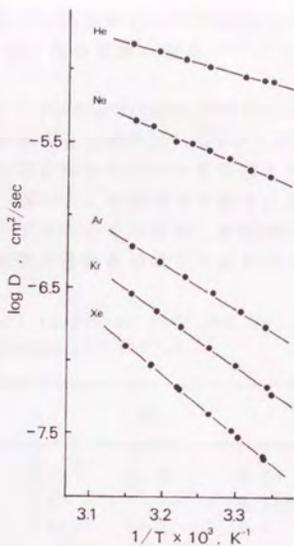


Figure 4.20

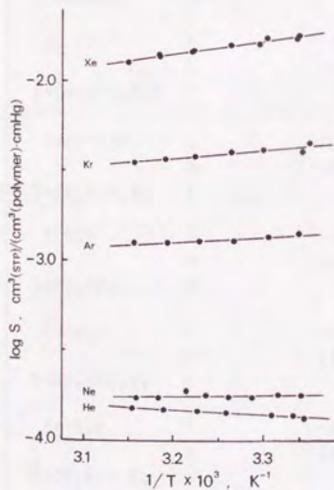


Figure 4.21

Figure 4.19 Arrhenius plots of the permeability coefficients for the noble gases in Pp-FBzP.

Figure 4.20 Arrhenius plots of the diffusion coefficients for the noble gases in Pp-FBzP.

Figure 4.21 Van't Hoff plots of the solubility coefficients for the noble gases in Pp-FBzP.

透過性が低く、LDPEに近い透過性能である。幾つかの気体について25°Cでの各係数を、表 4.5でPBzPやPp-FBzPと比較した。尚、他の気体の輸送パラメータは章末の表VI~VIIIにまとめてある。

フェニル基をベンジル基に変えることにより、Pp-FBzPのPはPp-FPhPの2~3倍に増加するに過ぎないが、拡散性には大きな差が見られた。Pp-FBzPとPBzPは結晶を持ち、結晶に起因する $\tau$ 因子、 $\beta$ 因子の影響を受けていると考えられるが、これらのDはPp-FPhPより4~5倍大きい。従って、芳香環と主鎖を直接エーテル結合でつなぐことによって拡散性が低下すると考えられる。芳香環の高さ・剛直性に芳香環同士の相互作用による側鎖の運動性の低下が加わること

Table 4.5 Comparison of Transport Coefficients at 25°C for He, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and Xe in Several Polyphosphazenes [N=P(OR)<sub>2</sub>].

Polymers/Coefficients*		He	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Xe
Pp-FPhP	P	10.6	3.12	21.3	3.30
	D	79.5	2.49	1.09	0.177
R=p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	S	0.133	1.25	19.6	18.6
PBzP	P	8.45	5.18	40.6	13.0
	D	140	10.2	6.45	1.73
R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S	0.0604	0.507	6.29	7.48
Pp-FBzP	P	13.7	9.23	80.7	
	D	149	13.6	7.44	
R=CH <sub>2</sub> p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	S	0.0921	0.679	10.9	
-----					
Pneo-PeP	P	60.2	15.4	48.7	
	D	256	8.40	3.94	
R=CH <sub>2</sub> t-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S	0.236	1.83	12.2	
PTFEP	P	94.6	35.4	196	23.4
	D	343	27.8	12.7	4.46
R=CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	S	0.276	1.27	15.5	5.23
Pi-BuP	P	106	86.6	395	196
	D	437	47.8	30.4	9.79
R=CH <sub>2</sub> i-C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	S	0.240	1.81	13.0	19.7
Pn-BuP	P	84.7	128	647	548
	D	268	51.0	35.4	18.2
R=CH <sub>2</sub> n-C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	S	0.316	2.52	18.3	30.2

\*: Units: P =  $\times 10^{10}$  cm<sup>3</sup>(STP)·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D =  $\times 10^7$  cm<sup>2</sup>/sec, S =  $\times 10^3$  cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg].

受けていると考えられるが、これらのDはPp-FPhPより4~5倍大きい。従って、芳香環と主鎖を直接エーテル結合でつなぐことによって拡散性が低下すると考えられる。芳香環の高さ・剛直性に芳香環同士の相互作用による側鎖の運動性の低下が加わることが、Pp-FPhPの拡散性が低い主な原因と思われる。PBzPとPp-FBzPでは主鎖と芳香環の間にメチレン基が入り、この部分が側鎖の屈曲性、運動性を高めているのであろう。しかし、ポリアリルオキシホスファゼンとしてはPp-FPhPしか測定結果がなく、現在は推論の段階である。

気体の溶解性については、PBzPとPp-FBzPのSがPp-FPhPの1/2程度に低下している。しかし、PBzPとPp-FBzPの結晶化度が決定されていないため、この原因を定量的に考察することはできない。

#### 4. 3. 4 まとめ

側鎖中の芳香環の影響について検討するために、三種類のポリホスファゼンの気体透過性を測定した結果、次のことが明らかになった。

- 1) 側鎖に芳香環を有するポリホスファゼン中への気体透過性が低い。
- 2) ポリアリルオキシホスファゼンの気体拡散性が低い。

### 第4節 側鎖構造と気体輸送挙動

#### 4. 4. 1 はじめに

前二節では、構造の類似したポリホスファゼン間の比較に基づいて化学構造と気体透過性との関係を考察した。本節の目的は、調べたすべてのポリホスファゼンの気体輸送挙動を比較することによって、側鎖構造の影響を更に検討することである。ここでは、ポリホスファゼン側鎖構造中の芳香環の影響、即ち芳香環の有無と気体溶解性および拡散性の関係について主に考察した。また、気体の透過選択性については他のゴム状高分子とも比較検討した。

#### 4. 4. 2 溶解性

表 4.5にはPneo-PeP, PTFEP, Pi-BuP, Pn-BuPの輸送パラメータが合せて示してある。芳香環を含むポリホスファゼンのSの気体依存性を、芳香環を含まないポリホスファゼンと比較すると、芳香環を含むポリホスファゼン中への大きな気体のSが相対的に高い。例えば、Pp-FPhPのHe, O<sub>2</sub>に対するSはPn-BuPの1/2以下であるにもかかわらず、CO<sub>2</sub>のSはPn-BuPのSより大きく、Xeは2/3程度になっている。気体の溶解性が低いPBzPとPp-FBzPも、その溶解性の低下がCO<sub>2</sub>, Xeでは小さくなっている。この様子をHeに対する溶解度係数の比として表 4.6に整理してある。

Table 4.6 Comparison of the Solubility Ratios of  $O_2$ ,  $CO_2$ , and Xe to He in Several Polyphosphazenes

Polymer	$S(O_2)/S(He)$	$S(CO_2)/S(He)$	$S(Xe)/S(He)$
Pp-FPhP	9.40	147	140
PBzP	8.39	104	124
Pp-FBzP	7.37	118	
-----			
Pneo-PeP	7.75	51.7	
PTFEP	4.60	56.2	18.9
Pi-BuP	7.54	54.2	82.1
Pn-BuP	7.97	57.9	95.6

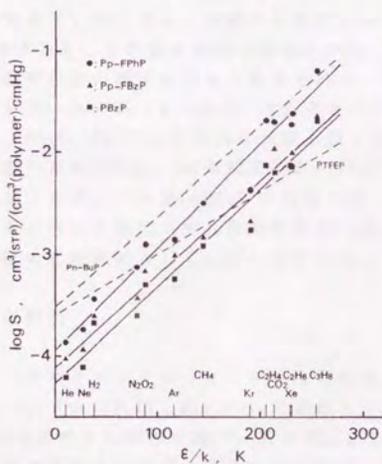


Figure 4.22 Solubility coefficients at 25°C vs.  $\epsilon/k$  for 13 gases in Pp-FPhP, Pp-FBzP, and PBzP.  $\epsilon/k$  is the Lennard-Jones force constant. Dashed lines are the data of Pn-BuP and PTFEP shown in Figures 4.7 and 4.18, respectively.

図 4.22に、25°CにおけるPp-FPhP、PBzP、Pp-FBzPの $\log S$ と $\epsilon/k$ の関係を示し、Pn-BuP、PTFEP(図中の破線)と比較した。Pp-FPhPとPBzPは明らかに、Pp-FBzPもわずかにPn-BuPより大きな傾き、即ち、大きな気体依存性を示す。芳香環がこれらの溶解挙動に影響していると思われるが、芳香環のどのような性質

が原因しているか明らかではない。一般的に芳香環の影響としては $\pi$ 電子による相互作用や極性と嵩高い構造が考えられる。しかし、側鎖にフッ素原子を含む極性が高いPTFEも、側鎖が嵩高いと思われるPneo-PePの関係も、芳香環を含むポリホスファゼンよりも小さな傾きになっている(4.1.4-2), 4.2.4)。芳香環の有する $\pi$ 電子が、フッ素原子を含む官能基の極性とは異なった作用を溶解気体に及ぼすのか、芳香環の運動性が気体溶解性に影響するのか、今後更に検討が必要である。

#### 4. 4. 3 拡散性

表 4.5中のPp-FPhPを除いたポリホスファゼンは、化学構造的に次のような共通点を持つとみなすことができる。即ち、これらのポリホスファゼンの側鎖の化学式を $-OCH_2R'$ と書表すことができる。このとき $R'$ は表の上から順に $C_6H_5$ ,  $p-C_6H_4F$ ,  $t-C_4H_9$ ,  $CF_3$ ,  $i-C_3H_7$ ,  $n-C_3H_7$ となる(表中太線表示)。PBzP, Pp-FBzP, PTFEPが結晶性の高分子であり、PBzPとPp-FBzPの結晶化度が決定されていないために定量的ではないが、ほぼこの順に拡散性が高くなっていると言える。4.3.3の考察とも合せると、この順に側鎖の運動性が高くなり、その原因は $R'$ の部分の嵩高さや相互作用の低下にあると考えられる。即ち、フェニル基( $C_6H_5$ )とフルオロフェニル基( $p-C_6H_4F$ )は嵩高さや相互作用の二つの因子がどちらも大きく、PBzP, Pp-FBzPの拡散性が最も低くなっている。 $t$ -ブチル基( $t-C_4H_9$ )は嵩高いためにPneo-PePの拡散性がPi-BuP, Pn-BuPより低くなると考えられる。トリフルオメチル基( $CF_3$ )の嵩高さは一番小さいと思われるが、その極性のために高分子鎖間の相互作用が生じて運動性が低下し、より嵩高い $i-C_3H_7$ と同程度の拡散性になっていると思われる。

#### 4. 4. 4 透過選択性

これまで測定したポリホスファゼンについての気体透過選択性を、他のゴム状高分子<sup>14,15)</sup>と $O_2/N_2$ ,  $CO_2/CH_4$ の二組について比較した。25°Cにおける透過係数の比と $O_2$ ,  $CO_2$ の透過性との関係を調べ、各々図4.23および4.24に示した。但し、各図中の実線や破線は全体的な傾向として表示したものに過ぎない。

$O_2$ と $N_2$ の選択性についてはほとんどのポリホスファゼンが多くのゴム状高分子と類似した右下がりの傾向に従っている。しかし、Pneo-PePはこうした一般的な傾向から上方に外れ、同程度の $O_2$ 透過性を示す他のゴム状高分子より高い $O_2/N_2$ 選択性を有することが分る。嵩高い側鎖が気体拡散性を低下させていることは前述したが、それに伴う選択性の向上が比較的大きいことになる。Pn-BuP, Pi-BuP, Ps-BuP, Pneo-PePの透過性と選択性の関係からは、極性のないアルキル基を側鎖に有するポリホスファゼンと他のゴム状高分子との傾向が異なるようにも思われる。即ち、アルキル側鎖の分岐した構造が $O_2$ と $N_2$ の透過選択性に関係していると考えられる。更に分岐した側鎖構造を持つポリホスファ

ゼンのO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>選択性について興味を持たれる。

CO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>の透過性が併せて報告されているゴム状高分子が多くない<sup>143)</sup>ため、现阶段で十分な検討には至らないが、フッ素原子や芳香環を含むポリホスファゼンにおいて選択性が高いことは図4.24より明らかである。こうした構造を有することによってCO<sub>2</sub>の溶解性、溶解性選択性が高められることは既に述べたが、それが透過選択性にも反映されたと考えられる。また、ここでも極性のないアルキル基を側鎖に有するポリホスファゼン間により大きな傾きの関係が窺えるが、検討している高分子の数が十分でなく結論はできない。

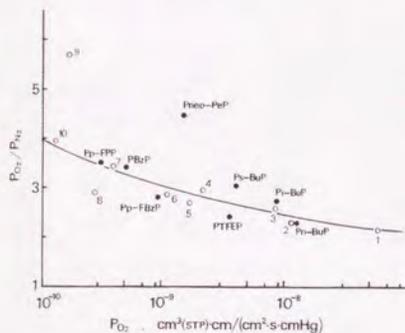


Figure 4.23 Dependence of ideal separation factor  $P(O_2)/P(N_2)$  at 25°C on the permeability coefficient for O<sub>2</sub> in polyphosphazenes and several other rubbery polymers.<sup>143)</sup> Key: 1. PDMS, 2. Fluoro-Silicone, 3. Nitrile-Silicone, 4. NR, 5. Buna-S, 6. Hydropol, 7. Neoprene G, 8. LDPE, 9. Butyl Rubber, 10. Polypropylene.

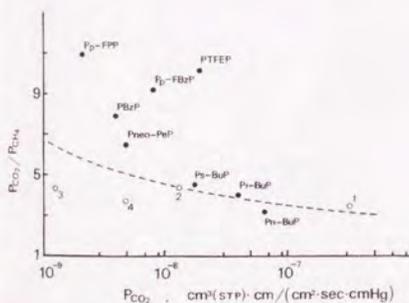


Figure 4.24 Dependence of ideal separation factor  $P(CO_2)/P(CH_4)$  at 25°C on the permeability coefficient for CO<sub>2</sub> in polyphosphazenes and several other rubbery polymers.<sup>143)</sup> Key: 1. PDMS, 2. NR, 3. LDPE, 4. Hydropol.

#### 4. 4. 5 まとめ

これまで検討したポリホスファゼンの気体拡散性を比較することによって、次のことが明らかになった。

- 1) 側鎖に芳香環を有するポリホスファゼン中へのSは気体依存性が高い。
- 2) 側鎖の高さと相互作用あるいは極性が気体拡散性を低下させる因子であ

り、芳香環は嵩高さと相互作用が、フッ素原子を含む官能基は極性に起因する相互作用が気体拡散性を低下させている。

3)  $O_2/N_2$ の透過選択性はPneo-PePが、 $CO_2/CH_4$ ではフッ素原子や芳香環を有するポリホスファゼンがそれぞれ高い。

膜名	$P_{O_2}$	$P_{N_2}$	$P_{CO_2}$	$P_{CH_4}$	$\alpha_{O_2/N_2}$	$\alpha_{CO_2/CH_4}$
PEBA	1.5	0.8	1.2	0.5	1.8	2.4
PEBA/Pneo	1.2	0.6	1.0	0.4	2.0	2.5
PEBA/Pneo-PeP	1.0	0.5	0.9	0.3	2.0	3.0
PEBA/Pneo-PeP-Fluor	0.8	0.4	0.7	0.2	2.0	3.5
PEBA/Pneo-PeP-Phenyl	0.7	0.3	0.6	0.2	2.3	3.0
PEBA/Pneo-PeP-Phenyl-Fluor	0.6	0.2	0.5	0.1	3.0	4.0
PEBA/Pneo-PeP-Phenyl-Fluor-Phenyl	0.5	0.2	0.4	0.1	2.5	4.5
PEBA/Pneo-PeP-Phenyl-Fluor-Phenyl-Fluor	0.4	0.1	0.3	0.1	4.0	5.0
PEBA/Pneo-PeP-Phenyl-Fluor-Phenyl-Fluor-Phenyl	0.3	0.1	0.2	0.05	3.0	6.0
PEBA/Pneo-PeP-Phenyl-Fluor-Phenyl-Fluor-Phenyl-Fluor	0.2	0.05	0.1	0.02	4.0	7.0
PEBA/Pneo-PeP-Phenyl-Fluor-Phenyl-Fluor-Phenyl-Fluor-Phenyl	0.1	0.02	0.05	0.01	5.0	8.0

輸送パラメータ一覧

Table I Gas Transport Parameters\* in PTFEP below T(1)

Gas	P(25°C)	E <sub>p</sub>	D(25°C)	E <sub>a</sub>	S(25°C)	ΔH <sub>s</sub>
He	9.46x10 <sup>-9</sup>	4.71	3.43x10 <sup>-9</sup>	2.67	2.76x10 <sup>-4</sup>	2.04
Ne	4.20x10 <sup>-9</sup>	5.00	1.16x10 <sup>-8</sup>	3.65	3.62x10 <sup>-4</sup>	1.35
Ar	2.73x10 <sup>-9</sup>	5.24	2.16x10 <sup>-8</sup>	5.81	1.26x10 <sup>-3</sup>	-0.57
Kr	2.58x10 <sup>-9</sup>	5.45	1.05x10 <sup>-8</sup>	6.69	2.45x10 <sup>-3</sup>	-1.24
Xe	2.34x10 <sup>-9</sup>	5.50	4.46x10 <sup>-7</sup>	7.71	5.23x10 <sup>-3</sup>	-2.21
H <sub>2</sub>	6.32x10 <sup>-9</sup>	5.14	1.62x10 <sup>-8</sup>	3.97	3.90x10 <sup>-4</sup>	1.17
O <sub>2</sub>	3.54x10 <sup>-9</sup>	4.88	2.78x10 <sup>-8</sup>	5.36	1.27x10 <sup>-3</sup>	-0.48
N <sub>2</sub>	1.47x10 <sup>-9</sup>	5.81	1.72x10 <sup>-8</sup>	6.19	8.58x10 <sup>-4</sup>	-0.12
CO <sub>2</sub>	1.96x10 <sup>-8</sup>	2.89	1.27x10 <sup>-9</sup>	6.51	1.55x10 <sup>-2</sup>	-3.62
N <sub>2</sub> O	2.16x10 <sup>-8</sup>	2.81	1.34x10 <sup>-6</sup>	6.32	1.61x10 <sup>-2</sup>	-3.51
CH <sub>4</sub>	1.90x10 <sup>-9</sup>	5.58	1.13x10 <sup>-8</sup>	6.62	1.68x10 <sup>-3</sup>	-1.04
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.97x10 <sup>-9</sup>	5.26	3.61x10 <sup>-7</sup>	7.99	5.44x10 <sup>-3</sup>	-2.73
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.58x10 <sup>-9</sup>	4.52	5.91x10 <sup>-7</sup>	7.52	6.06x10 <sup>-3</sup>	-3.00
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.67x10 <sup>-9</sup>	4.94	1.29x10 <sup>-7</sup>	8.94	1.29x10 <sup>-2</sup>	-4.00

\*: Units: P = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D = cm<sup>2</sup>/sec.

S = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>a</sub>, ΔH<sub>s</sub> = kcal/mol

Table II Gas Transport Parameters\* in Pn-BuP

Gas	P(25°C)	E <sub>p</sub>	D(25°C)	E <sub>a</sub>	S(25°C)	ΔH <sub>s</sub>
He	8.47x10 <sup>-9</sup>	4.45	2.68x10 <sup>-6</sup>	2.52	3.16x10 <sup>-4</sup>	1.93
Ne	5.24x10 <sup>-9</sup>	4.49	1.22x10 <sup>-5</sup>	3.18	4.28x10 <sup>-4</sup>	1.31
Ar	1.30x10 <sup>-8</sup>	3.67	4.47x10 <sup>-6</sup>	4.03	2.92x10 <sup>-3</sup>	-0.36
Kr	2.36x10 <sup>-8</sup>	3.18	2.87x10 <sup>-6</sup>	4.52	8.24x10 <sup>-3</sup>	-1.34
Xe	5.48x10 <sup>-8</sup>	2.86	1.82x10 <sup>-5</sup>	5.43	3.01x10 <sup>-2</sup>	-2.57
H <sub>2</sub>	1.70x10 <sup>-8</sup>	4.53	1.83x10 <sup>-5</sup>	2.93	9.29x10 <sup>-4</sup>	1.60
O <sub>2</sub>	1.28x10 <sup>-8</sup>	3.62	5.10x10 <sup>-5</sup>	4.06	2.51x10 <sup>-3</sup>	-0.44
N <sub>2</sub>	5.58x10 <sup>-8</sup>	4.33	4.06x10 <sup>-5</sup>	3.99	1.37x10 <sup>-3</sup>	0.83
CO <sub>2</sub>	6.47x10 <sup>-8</sup>	1.79	3.54x10 <sup>-5</sup>	4.44	1.83x10 <sup>-2</sup>	-2.65
CH <sub>4</sub>	1.96x10 <sup>-8</sup>	3.50	3.29x10 <sup>-5</sup>	4.62	5.96x10 <sup>-3</sup>	-1.12
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.70x10 <sup>-8</sup>	2.08	1.75x10 <sup>-5</sup>	4.95	3.26x10 <sup>-2</sup>	-2.87
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.82x10 <sup>-8</sup>	2.25	2.22x10 <sup>-5</sup>	4.87	2.63x10 <sup>-2</sup>	-2.62
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.00x10 <sup>-7</sup>	1.16	1.06x10 <sup>-5</sup>	5.21	9.45x10 <sup>-2</sup>	-4.05

Table III Gas Transport Parameters\* in Pi-BuP

Gas	P(25°C)	E <sub>p</sub>	D(25°C)	E <sub>a</sub>	S(25°C)	ΔH <sub>s</sub>
He	1.06x10 <sup>-8</sup>	4.43	4.37x10 <sup>-6</sup>	1.99	2.40x10 <sup>-4</sup>	2.44
Ne	5.68x10 <sup>-9</sup>	4.62	1.61x10 <sup>-5</sup>	3.04	3.52x10 <sup>-4</sup>	1.58
Ar	8.21x10 <sup>-9</sup>	4.74	3.97x10 <sup>-6</sup>	5.17	2.07x10 <sup>-3</sup>	-0.43
Kr	1.18x10 <sup>-8</sup>	4.44	2.15x10 <sup>-6</sup>	5.69	4.87x10 <sup>-3</sup>	-1.25
Xe	1.96x10 <sup>-8</sup>	4.19	9.79x10 <sup>-7</sup>	6.76	1.97x10 <sup>-2</sup>	-2.57
H <sub>2</sub>	1.67x10 <sup>-8</sup>	4.49	2.62x10 <sup>-5</sup>	3.19	6.35x10 <sup>-4</sup>	1.30
O <sub>2</sub>	8.66x10 <sup>-9</sup>	4.49	4.78x10 <sup>-5</sup>	4.83	1.81x10 <sup>-3</sup>	-0.34
N <sub>2</sub>	3.17x10 <sup>-8</sup>	5.25	3.29x10 <sup>-5</sup>	5.13	9.63x10 <sup>-4</sup>	0.12
CO <sub>2</sub>	3.95x10 <sup>-8</sup>	2.45	3.04x10 <sup>-5</sup>	5.39	1.30x10 <sup>-2</sup>	-2.94
CH <sub>4</sub>	9.87x10 <sup>-8</sup>	4.64	2.44x10 <sup>-5</sup>	5.85	4.04x10 <sup>-3</sup>	-1.21
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.93x10 <sup>-8</sup>	3.79	8.90x10 <sup>-7</sup>	6.77	2.17x10 <sup>-2</sup>	-2.98
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.25x10 <sup>-8</sup>	3.47	1.36x10 <sup>-5</sup>	6.27	1.66x10 <sup>-2</sup>	-2.80
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.24x10 <sup>-8</sup>	3.48	3.60x10 <sup>-7</sup>	7.52	6.22x10 <sup>-2</sup>	-4.04

\*: Units: P = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D = cm<sup>2</sup>/sec,  
 S = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>a</sub>, ΔH<sub>s</sub> = kcal/mol

Table IV Gas Transport Parameters\* in Ps-BuP

Gas	P(25°C)	E <sub>p</sub>	D(25°C)	E <sub>d</sub>	S(25°C)	ΔH <sub>s</sub>
He	6.71x10 <sup>-9</sup>	4.80	3.34x10 <sup>-6</sup>	2.35	2.01x10 <sup>-4</sup>	2.45
Ne	3.11x10 <sup>-9</sup>	5.29	1.12x10 <sup>-6</sup>	3.88	2.80x10 <sup>-4</sup>	1.41
Ar	3.68x10 <sup>-9</sup>	5.43	2.17x10 <sup>-6</sup>	5.74	1.70x10 <sup>-3</sup>	-0.31
Kr	4.86x10 <sup>-9</sup>	5.15	1.07x10 <sup>-6</sup>	6.46	4.53x10 <sup>-3</sup>	-1.31
Xe	6.79x10 <sup>-9</sup>	4.97	4.32x10 <sup>-7</sup>	7.53	1.57x10 <sup>-2</sup>	-2.56
H <sub>2</sub>	9.50x10 <sup>-9</sup>	5.17	1.80x10 <sup>-6</sup>	3.32	5.29x10 <sup>-4</sup>	1.85
O <sub>2</sub>	4.07x10 <sup>-9</sup>	4.98	2.78x10 <sup>-6</sup>	5.24	1.46x10 <sup>-3</sup>	-0.26
N <sub>2</sub>	1.34x10 <sup>-9</sup>	6.12	1.67x10 <sup>-6</sup>	5.97	8.02x10 <sup>-4</sup>	0.15
CO <sub>2</sub>	1.77x10 <sup>-8</sup>	3.25	1.71x10 <sup>-6</sup>	5.94	1.04x10 <sup>-2</sup>	-2.69
CH <sub>4</sub>	3.91x10 <sup>-9</sup>	5.49	1.19x10 <sup>-6</sup>	6.53	3.28x10 <sup>-2</sup>	-1.04
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6.22x10 <sup>-9</sup>	4.77	3.61x10 <sup>-7</sup>	7.69	1.72x10 <sup>-2</sup>	-2.92
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7.53x10 <sup>-9</sup>	4.67	5.74x10 <sup>-7</sup>	7.27	1.31x10 <sup>-2</sup>	-2.60
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6.16x10 <sup>-9</sup>	4.38	1.21x10 <sup>-7</sup>	8.59	5.11x10 <sup>-2</sup>	-4.21

Table V Gas Transport Parameters\* in Pneo-PeP

Gas	P(25°C)	E <sub>p</sub>	D(25°C)	E <sub>d</sub>	S(25°C)	ΔH <sub>s</sub>
He	6.02x10 <sup>-9</sup>	4.84	2.56x10 <sup>-6</sup>	2.51	2.36x10 <sup>-4</sup>	2.36
Ne	2.40x10 <sup>-9</sup>	4.96	6.92x10 <sup>-6</sup>	4.25	3.47x10 <sup>-4</sup>	0.71
Ar	1.20x10 <sup>-9</sup>	6.71	5.79x10 <sup>-7</sup>	7.12	2.08x10 <sup>-3</sup>	-0.41
Kr	9.72x10 <sup>-10</sup>	6.94	1.65x10 <sup>-7</sup>	9.33	5.71x10 <sup>-3</sup>	-2.39
H <sub>2</sub>	6.57x10 <sup>-9</sup>	5.05	1.08x10 <sup>-6</sup>	4.04	6.10x10 <sup>-4</sup>	1.01
O <sub>2</sub>	1.54x10 <sup>-9</sup>	5.84	8.40x10 <sup>-7</sup>	6.82	1.83x10 <sup>-3</sup>	-0.98
N <sub>2</sub>	3.46x10 <sup>-10</sup>	7.27	3.36x10 <sup>-7</sup>	8.07	1.03x10 <sup>-3</sup>	-0.80
CO <sub>2</sub>	4.87x10 <sup>-9</sup>	4.54	3.98x10 <sup>-7</sup>	7.59	1.22x10 <sup>-2</sup>	-3.05
CH <sub>4</sub>	7.51x10 <sup>-10</sup>	7.27	1.82x10 <sup>-7</sup>	9.07	4.13x10 <sup>-3</sup>	-1.80
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.60x10 <sup>-10</sup>	7.82	1.93x10 <sup>-8</sup>	12.1	2.38x10 <sup>-2</sup>	-4.27
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7.38x10 <sup>-10</sup>	7.39	4.78x10 <sup>-8</sup>	10.4	1.54x10 <sup>-2</sup>	-3.05

\*: Units: P = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D = cm<sup>2</sup>/sec,  
S = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>d</sub>, ΔH<sub>s</sub> = kcal/mol

Table VI Gas Transport Parameters\* in Pp-FPhP

Gas	P(25°C)	E <sub>p</sub>	D(25°C)	E <sub>d</sub>	S(25°C)	ΔH.
He	1.06x10 <sup>-9</sup>	7.37	7.95x10 <sup>-6</sup>	6.04	1.33x10 <sup>-4</sup>	1.34
Ne	3.13x10 <sup>-10</sup>	9.16	1.75x10 <sup>-6</sup>	9.37	1.79x10 <sup>-4</sup>	-0.21
Ar	2.11x10 <sup>-10</sup>	12.8	1.51x10 <sup>-7</sup>	14.1	1.40x10 <sup>-3</sup>	-1.32
Kr	2.51x10 <sup>-10</sup>	14.0	5.78x10 <sup>-8</sup>	16.1	4.35x10 <sup>-3</sup>	-2.10
Xe	3.30x10 <sup>-10</sup>	15.6	1.77x10 <sup>-8</sup>	19.1	1.86x10 <sup>-2</sup>	-3.52
H <sub>2</sub>	1.05x10 <sup>-9</sup>	8.84	2.93x10 <sup>-6</sup>	8.20	3.58x10 <sup>-4</sup>	0.64
O <sub>2</sub>	3.12x10 <sup>-10</sup>	11.7	2.49x10 <sup>-7</sup>	12.7	1.25x10 <sup>-2</sup>	-1.03
N <sub>2</sub>	8.87x10 <sup>-11</sup>	13.1	1.19x10 <sup>-7</sup>	14.6	7.43x10 <sup>-4</sup>	-1.45
CO <sub>2</sub>	2.13x10 <sup>-9</sup>	10.6	1.09x10 <sup>-7</sup>	14.3	1.96x10 <sup>-2</sup>	-3.76
CH <sub>4</sub>	1.95x10 <sup>-10</sup>	14.0	6.09x10 <sup>-8</sup>	16.3	3.20x10 <sup>-3</sup>	-2.38
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.21x10 <sup>-10</sup>	14.6	1.34x10 <sup>-8</sup>	19.7	2.40x10 <sup>-2</sup>	-5.12
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.08x10 <sup>-10</sup>	14.4	1.98x10 <sup>-8</sup>	19.1	2.06x10 <sup>-2</sup>	-4.75
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3.40x10 <sup>-10</sup>	15.5	5.33x10 <sup>-9</sup>	21.1	6.38x10 <sup>-2</sup>	-5.67

Table VII Gas Transport Parameters\* in PBzP

Gas	P(25°C)	E <sub>p</sub>	D(25°C)	E <sub>d</sub>	S(25°C)	ΔH.
He	8.45x10 <sup>-10</sup>	7.47	1.40x10 <sup>-5</sup>	5.02	6.04x10 <sup>-5</sup>	2.47
Ne	3.49x10 <sup>-10</sup>	9.29	4.61x10 <sup>-6</sup>	6.33	7.57x10 <sup>-5</sup>	2.96
Ar	4.20x10 <sup>-10</sup>	9.98	7.39x10 <sup>-7</sup>	9.35	5.68x10 <sup>-4</sup>	0.63
Kr	6.45x10 <sup>-10</sup>	10.21	3.68x10 <sup>-7</sup>	10.22	1.75x10 <sup>-3</sup>	-0.01
Xe	1.30x10 <sup>-9</sup>	9.81	1.73x10 <sup>-7</sup>	11.3	7.48x10 <sup>-3</sup>	-1.52
H <sub>2</sub>	1.43x10 <sup>-9</sup>	7.56	6.79x10 <sup>-6</sup>	5.90	2.11x10 <sup>-4</sup>	1.67
O <sub>2</sub>	5.18x10 <sup>-10</sup>	9.47	1.02x10 <sup>-7</sup>	8.66	5.07x10 <sup>-4</sup>	0.81
N <sub>2</sub>	1.52x10 <sup>-10</sup>	10.84	6.09x10 <sup>-7</sup>	9.89	2.50x10 <sup>-4</sup>	0.95
CO <sub>2</sub>	4.06x10 <sup>-9</sup>	8.10	6.45x10 <sup>-7</sup>	9.65	6.29x10 <sup>-3</sup>	-1.55
CH <sub>4</sub>	5.14x10 <sup>-10</sup>	10.7	4.19x10 <sup>-7</sup>	10.4	1.23x10 <sup>-2</sup>	0.25
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.18x10 <sup>-9</sup>	9.69	1.62x10 <sup>-7</sup>	11.6	7.31x10 <sup>-3</sup>	-1.87
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.43x10 <sup>-9</sup>	9.52	1.94x10 <sup>-7</sup>	11.4	7.39x10 <sup>-3</sup>	-1.89
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.55x10 <sup>-9</sup>	9.74	7.49x10 <sup>-8</sup>	12.6	2.07x10 <sup>-2</sup>	-2.86

\*: Units: P = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D = cm<sup>2</sup>/sec.  
 S = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>d</sub>, ΔH. = kcal/mol

Table VII Gas Transport Parameters\* in Pp-FBzP

Gas	P (25°C)	E <sub>p</sub>	D (25°C)	E <sub>d</sub>	S (25°C)	ΔH <sub>s</sub>
He	1.37x10 <sup>-9</sup>	7.06	1.49x10 <sup>-6</sup>	3.55	9.21x10 <sup>-6</sup>	3.51
Ne	5.55x10 <sup>-10</sup>	8.26	4.85x10 <sup>-6</sup>	5.57	1.14x10 <sup>-4</sup>	2.70
Ar	7.39x10 <sup>-10</sup>	9.01	9.86x10 <sup>-7</sup>	8.66	7.49x10 <sup>-4</sup>	0.35
Kr	1.11x10 <sup>-9</sup>	9.29	5.25x10 <sup>-7</sup>	9.64	2.11x10 <sup>-3</sup>	-0.35
H <sub>2</sub>	1.84x10 <sup>-9</sup>	7.56	7.49x10 <sup>-6</sup>	5.48	2.45x10 <sup>-4</sup>	2.07
O <sub>2</sub>	9.23x10 <sup>-10</sup>	8.54	1.36x10 <sup>-6</sup>	7.63	6.79x10 <sup>-4</sup>	0.91
N <sub>2</sub>	3.31x10 <sup>-10</sup>	9.59	9.02x10 <sup>-7</sup>	8.80	3.67x10 <sup>-4</sup>	0.79
CO <sub>2</sub>	8.07x10 <sup>-9</sup>	6.31	7.44x10 <sup>-7</sup>	8.56	1.09x10 <sup>-2</sup>	-2.25
CH <sub>4</sub>	8.80x10 <sup>-10</sup>	9.30	6.08x10 <sup>-7</sup>	9.45	1.45x10 <sup>-3</sup>	-0.15
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.97x10 <sup>-9</sup>	8.62	2.39x10 <sup>-7</sup>	10.7	8.25x10 <sup>-3</sup>	-2.07
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.74x10 <sup>-9</sup>	8.43	1.21x10 <sup>-7</sup>	11.7	2.27x10 <sup>-2</sup>	-3.29

\*: Units: P = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D = cm<sup>2</sup>/sec,

S = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>d</sub>, ΔH<sub>s</sub> = kcal/mol

ガラス状高分子中への気体の輸送がゴム状高分子の場合に比較して複雑であり、それが高分子主鎖の運動が凍結された結果生じる未緩和状態に起因することは『緒言』と『背景』で述べた。従って、化学構造とガラス状態における気体透過性との関係を明らかにするためには、化学構造と高分子鎖の運動の変化あるいは未緩和体積を含んだ構造との関係を知る必要がある。

本章の目的は、ガラス状態における気体拡散性の特徴を明らかにすることである。このために、気体透過性と共に高分子の比容と温度の関係をも  $T_g$  の上下において調べ、自由体積や膨張係数との関係を検討した。ガラス状高分子としてポリビニルアルコールから容易に誘導されるポリカルボン酸ビニルを用いたが、これらの高分子の  $T_g$  が適当な温度範囲にあることと、Meares<sup>15)</sup>により詳しく検討されたポリ酢酸ビニル(PVAc)の結果と比較できることが理由である。

ガラス状高分子においては気体の拡散性、溶解性を高真空タイムラグ法のみから正確に得ることはできない。そこでポリ安息香酸ビニル(PVB)とポリシクヘキサンカルボン酸ビニル(PVCH)中への  $CO_2$  の溶解度を重量法によっても決定し、透過実験の結果と比較した。また、タイムラグ法から求められる  $D_s$ ,  $S_s$  の適用範囲と精度を知るため、収着実験から決定した溶解度を用いた比較を、第3節でPVCHについて、更に第5節では高圧の  $CO_2$  暴露により結晶化させたPET(c-PET)について行った。c-PETは本節に用いたいずれのポリカルボン酸ビニルよりも多くの未緩和体積を持ち、タイムラグ法を適用した系での  $D_s$ ,  $S_s$  の最大誤差を示すと考えられた。尚、本章では便宜上  $D_s$ ,  $S_s$  も温度依存性等の図中において  $D$ ,  $S$  と表記してある場合が多い。

## 第1節 ポリ安息香酸ビニル

### 5.1.1 はじめに

これまで気体輸送現象が調べられたガラス状高分子には、芳香環を含むものが多い。そこで、芳香環が気体透過性に及ぼす影響を、PVAcとの対比から明らかにする目的でPVAと安息香酸からPVBを調整し、幾つかの気体について透過および収着実験を行った。

### 5.1.2 熱物性と高次構造

PVBの  $T_g$ ,  $d^{25}$ ,  $\alpha$  および  $S_{small}$ <sup>15,2)</sup> の方法に従って求めた溶解度パラメータをPVAcの文献値<sup>15,2-15,5)</sup>と表5.1に比較してある。試料膜は透明で、ディラトメータとDSC測定の結果から無定形の高分子と考えられる。

Table 5.1 Physical Properties of PVB, PVCH, and PVAc

Polymer	T <sub>g</sub> (°C)	d <sup>2b</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	$\alpha \times 10^4$ (deg <sup>-1</sup> )		$\Delta \alpha^a \times 10^4$ (deg <sup>-1</sup> )	$\delta^d$ [(cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]
			T > T <sub>g</sub>	T < T <sub>g</sub>		
PVB	65.5	1.214	2.34	5.58	3.24	9.89
PVCH	52	1.119	2.93	6.74	3.81	9.15-9.22
PVAc	28 ~ 31 <sup>b</sup>	1.17 ~ 1.19 <sup>b</sup>	2.32 <sup>c</sup>	6.94 <sup>c</sup>	4.62	9.32-9.48 9.4 <sup>d</sup>

a:  $\Delta \alpha = \alpha(T > T_g) - \alpha(T < T_g)$

b: Refs. 31, 153, 154.

c: Ref. 155.

d: Ref. 152.

### 5. 1. 3 輸送パラメータ

PVB中への気体透過性を、T<sub>g</sub>の上下において九種類の気体について測定した。このうち希ガスのPの温度依存性を図 5.1、Dを図 5.2と5.3に、またSを図 5.4に示した。0~1気圧の供給圧力範囲においては、CO<sub>2</sub>以外の気体ではT<sub>g</sub>の上下にかかわらずPおよびD(D<sub>a</sub>)の圧力依存性はほとんど観測されなかった。CO<sub>2</sub>の圧力依存性はT<sub>g</sub>以下のPにおいて最大約7%、D<sub>a</sub>で約10%認められたが、すべての気体について(式 1.1)、(式 1.2)から得られた値を用いている。また、各図には比較のためにPVAcの結果<sup>1\*)</sup>も破線で示してある。PVB中への各気体の輸送パラメータは章末の表 I (a)(T < T<sub>g</sub>)と表 I (b)(T > T<sub>g</sub>)にまとめてある。

PVBとPVAcをPVBのT<sub>g</sub>以下で比較すると、He、Neのような小さな気体ではPVAcの方がP、Dともわずかに大きい。これから、この温度範囲においてはPVAcの方が自由体積がわずかに多いと考えられる。ただし、ここでの自由体積にはガラス状態に生じる未緩和体積も含めて考えている。一方、Arより大きい気体ではPVBの方がD、Pとも大きくなり、大きな気体可以利用できる自由体積はPVBの方が多いと考えられる。これらをまとめると次のような状態が想像される。即ち、PVAcでは気体の拡散に寄与し得る自由体積が多いためHe、Ne等小さな気体の透過性は高くなる。しかし、その分布が均一であり、容積の小さな自由体積が多いため大きな気体の拡散には必ずしも有利とならない。これに対し、PVBでは疎密がPVAcより大きく、自由体積の分布が比較的幅広い結果大きな自由体積も存在し、これが大きな気体の拡散に利用されるのであろう。T<sub>g</sub>以上では、PVAcの方がE<sub>a</sub>が大きくなりDも大きくなるが、これについては第3節で言及する。

PVBがPVAcより疎密の差が多い原因は、側鎖中の芳香環に起因するはずである。嵩高い芳香環同士がπ-π相互作用をして高分子基質中に密な部分を形成するために、他の部分がより疎になると思われる。これは、式量が50%以上大

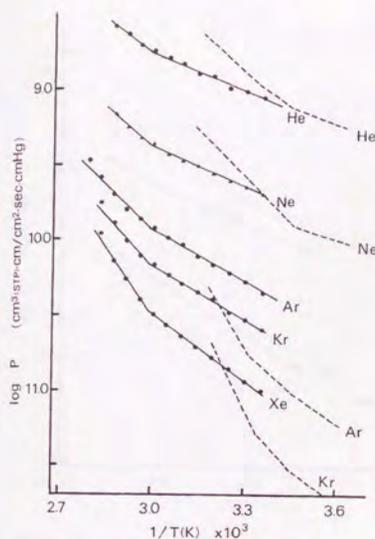


Figure 5.1 Arrhenius plots of the permeability coefficients for the noble gases in PVB. Dashed lines are the data of PVAc.<sup>16)</sup>

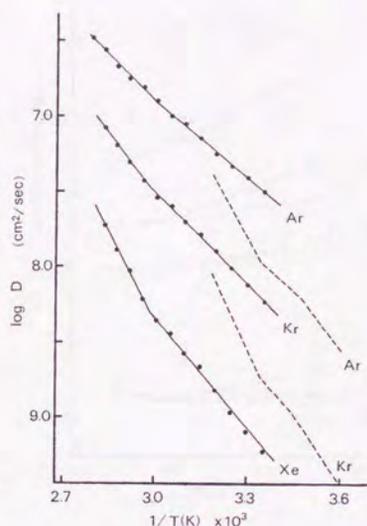


Figure 5.2 Arrhenius plots of diffusion coefficients for Ar, Kr, and Xe in PVB. Dashed lines are the data of PVAc.<sup>16)</sup>

きなPVBの密度がPVAcの密度と大きくは異なることからある程度推測される(表 5.1参照)。より大きな気体はこの疎な部分を多く拡散し、PVBのDが、従ってPがT<sub>g</sub>以下においてPVAcより大きくなったと考えられる。このPVBの芳香環の高さと相互作用に起因する高次構造は、後述するT<sub>g</sub>上下のΔH<sub>1</sub>の差からも支持される。

#### 5. 1. 4 溶解・拡散性

拡散挙動をPVAcと比較するために、PVBのE<sub>a</sub>とdの関係を検討した。図 5.5(a)~(c)に各々E<sub>a</sub>~d、E<sub>a</sub>~d<sup>2</sup>およびE<sub>a</sub>~d<sup>3</sup>の関係について示してあるが、T<sub>g</sub>以下ではd<sup>2</sup>に比例し、T<sub>g</sub>以上ではd<sup>3</sup>に比例する傾向が見られる。T<sub>g</sub>の以下の結果はMeares<sup>16)</sup>のPVAcの結論と一致するが、T<sub>g</sub>以上の結果はAshra<sup>166)</sup>のゴム状高分子の報告と類似している。尚、ここでの分子径は粘度から求められたものを用いており<sup>146)</sup>、各関係は球状の分子である希ガスの結果を重視している。

KuminsとRoteman<sup>167)</sup>は、こうした経験的な相関関係の議論は用いる分子径の値が統一されていないために意味がないと指摘しており、実際種々の関係が

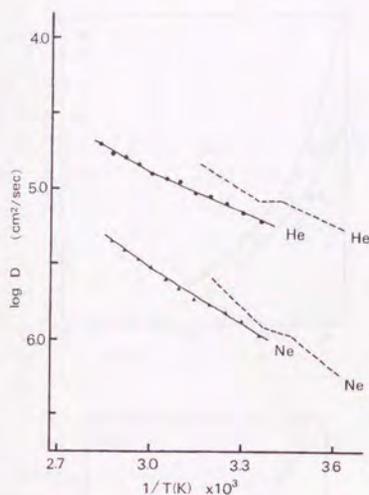


Figure 5.3 Arrhenius plots of the diffusion coefficients for He and Ne in PVB. Dashed lines are the data of PVAc.<sup>16)</sup>

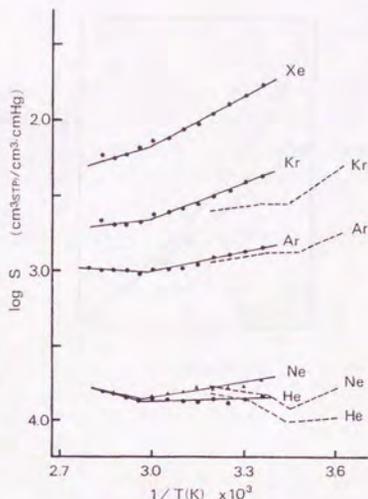


Figure 5.4 Van't Hoff plots of the solubility coefficients for the noble gases in PVB. Dashed lines are the data of PVAc.<sup>16)</sup>

得られている<sup>15,16)</sup>。しかし経験的には、検討する透過分子の種類がより重要と思われる。即ち、球形あるいは対称性が高い透過分子を、数多く調べることによって信頼性の高い関係が得られる。用いる気体が限られ、分子の大きさが偏っている場合にはしばしば偏った相関となり、十分には検討ができない。その意味でMearesやKuminsとRotemanが測定した数種類の気体では十分と思われず、 $T_g$ 以上でも $d^2$ に比例するとされているPVAcの拡散挙動がPVBと本質的に異なるかどうかは結論できない。

各気体の $S$ はPVB中への方がPVAcよりわずかに大きい、その差は大きくない。これは、構造の類似性および構造式から計算により求められる溶解度パラメータ<sup>15,16)</sup>からも容易に推測される。しかし、各高分子の $T_g$ 以下における $S$ の温度依存性から、PVBへの溶解に要する $\Delta H_s$ が小さく、溶解過程がPVAcと異なると考えられる。以下の考察と合せて、溶解過程に芳香環の影響が表われたと思われる。

表 5.2にPVBとPVAcの $T_g$ 上下の溶解熱の差、 $\{\Delta H_s(T > T_g) - \Delta H_s(T < T_g)\}$ を幾つかの気体について比較した。一般に、 $\Delta H_s(T < T_g)$ は高分子と気体の相互作用エネルギーであり、 $\Delta H_s(T > T_g)$ は高分子と気体の相互作用エネルギーと気体が高分子中に入り込むために要する容積を確保するためのエネルギー(hole for-

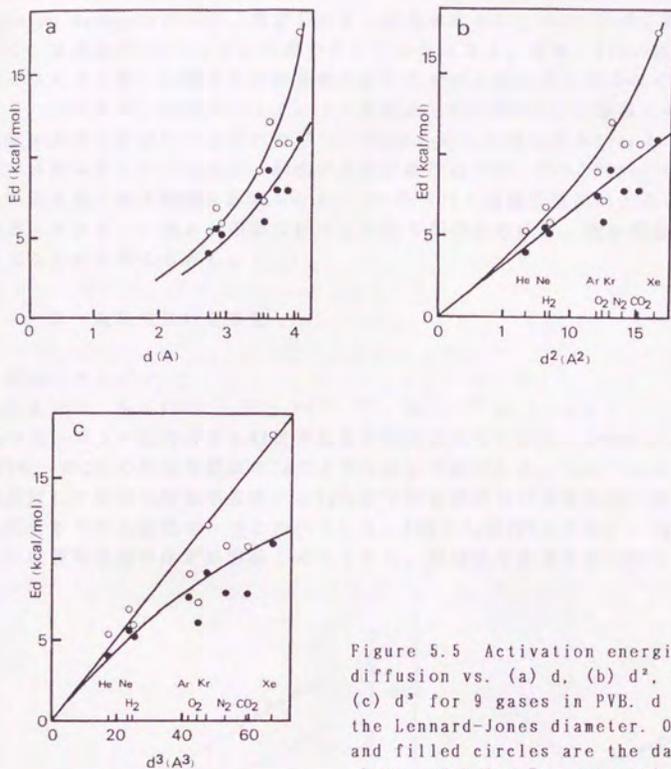


Figure 5.5 Activation energies for diffusion vs. (a)  $d$ , (b)  $d^2$ , and (c)  $d^3$  for 9 gases in PVB.  $d$  is the Lennard-Jones diameter. Open and filled circles are the data above and below  $T_g$ , respectively.

Table 5.2 Differences of the Heats of Solution above and below  $T_g$  for  $O_2$ ,  $H_2$ , He, Ne, Ar, and Kr in PVB and PVAc

Polymer	$\{\Delta H_s(T > T_g) - \Delta H_s(T < T_g)\}$ (kcal/mol)					
	$O_2$	$H_2$	He	Ne	Ar	Kr
PVB	4.35	1.88	1.92	2.93	2.49	1.87
PVAc*	5.16	3.89	3.12	5.67	1.82	5.94

\*: Ref. 16.

mation energy)の和とされている。従って、 $\{\Delta H_s(T>T_g) - \Delta H_s(T<T_g)\}$ がhole formation energyとなるが、測定した多くの気体においてPVBの方がこの値が小さく、気体はPVB中へ入り込み易いということになる。即ち、PVBには気体が溶解するために新たに要する容積を確保するためのエネルギーが少なく済むということである。溶解度パラメータの比較からPVBとPVAcとの凝集エネルギー密度に大きな差はないと思われ<sup>152)</sup>、PVBはT<sub>g</sub>以上においてもPVAcより疎密が多い状態にあるのであろう。疎密の生じる原因はやはりPVBとPVAcの化学構造上の相違点である側鎖に起因し、5.1.3で述べたと同様芳香環同士あるいは芳香環とカルボニル基との相互作用がより密な部分を形成し、他の部分がより疎になるためと考えられる。

### 5. 1. 5 高圧気体吸着挙動

#### 1) 窒素とアルゴン

これまでは、主にPSUL<sup>32, 55)</sup>、PC<sup>33, 55)</sup>、CA<sup>35, 36)</sup>あるいはポリイミド<sup>37)</sup>等T<sub>g</sub>の高いガラス状高分子の吸着等温線が測定されていたが、KorosとPaul<sup>34)</sup>はPET中へのCO<sub>2</sub>の吸着等温線をT<sub>g</sub>の上下において決定した。T<sub>g</sub>以下における圧力軸に対して凹型の吸着等温線からT<sub>g</sub>以上での直線的な吸着等温線の変化は、二元吸着モデルの証明の一つとされている。PVBのT<sub>g</sub>はPETより低く、T<sub>g</sub>上下において吸着等温線の決定が容易と考えられた。溶解度を透過実験と独立して決

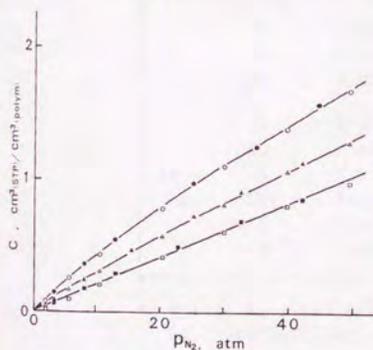


Figure 5.6 N<sub>2</sub> sorption isotherms in PVB at 35, 50, and 65°C. (○, ●); 35°C. (△, ▲); 50°C. (□, ■); 65°C. Open and filled symbols are the data in the sorption and the desorption processes, respectively.

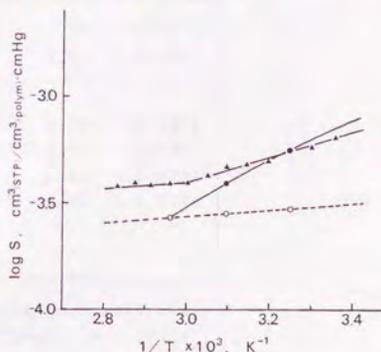


Figure 5.7 Temperature dependences of the dual-mode parameters  $k_D/76$  and  $(k_D + C_N' b)/76$ , and the solubility coefficients  $S$  for N<sub>2</sub> in PVB. ○;  $k_D/76$ . ●;  $(k_D + C_N' b)/76$ . ▲;  $S$ .

定すること、および後述のPVCHとの比較から気体取着挙動と芳香環の存在の関係を直接的に考察することを目的として、 $N_2$ 、Arおよび $CO_2$ について50気圧までの取着実験を行った<sup>77)</sup>。

図 5.6に $N_2$ の取着等温線を示した。T<sub>g</sub>以下での取着等温線は、ガラス状高分子に共通して見られる圧力軸に対して凹型の曲線となり、65℃では予想された通り原点を通る直線となった。Arについてもこれと同様な取着挙動であった。T<sub>g</sub>以下の典型的な取着等温線は、二元取着モデル(式 2.14)を用いて解析することが可能であるが、透過実験において $\Delta H_s$ が $N_2$ 、Ar共に得られている。そこで $N_2$ についてはこの $\Delta H_s$ (T>T<sub>g</sub>)に近い値が $k_D$ の温度依存性からも得られるものと仮定して解析し、結果を表 5.3にまとめた。二元取着モデルのパラメータから $(k_D+C_N'b)/76$ と $k_D/76$ を求め、透過実験から得られた $S(S_s)$ と共に図 5.7に示したが、 $S$ と $(k_D+C_N'b)/76$ とが比較的良く一致していることが分る。Arでは65℃と75℃の $k_D$ から得られる $\Delta H_s$ が透過実験から得られた $\Delta H_s$ (T>T<sub>g</sub>)と一致しなかったので、真の溶解熱がこれら二つの値に近いものと仮定して解析した。その結果も表 5.3にまとめてある。

Table 5.3 Dual-mode and Henry's Law Parameters\* for  $N_2$  and Ar in PVB

Gas	T(°C)	$k_D$	$C_N'$	b
$N_2$	35	0.0230	1.07	0.0222
	50	0.0217	0.44	0.0222
	35	0.0207	--	--
Ar	25	0.0597	2.30	0.0398
	35	0.0563	1.80	0.0387
	45	0.0510	1.30	0.0382
	55	0.0458	0.91	0.0358
	65	0.0510	--	--
	70	0.0444	--	--

\*: Units;  $k_D = \text{cm}^3(\text{STP})/[\text{cm}^3(\text{polymer}) \cdot \text{atm}]$ ,  
 $C_N' = \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3(\text{polymer})$ , b = 1/atm.

## 2) 二酸化炭素

図 5.8に $CO_2$ の取着等温線を示したが、ここでは高分子の膨張に伴う浮力の補正<sup>78)</sup>は行っていない。その取着量が $N_2$ に比べて20倍以上も高く、Arに比べても10倍以上高い。これは $CO_2$ が $N_2$ やArよりも凝縮性が高いため、二元取着モデルに従えば $k_D$ とbの値が大きくなることに起因し、これまでに報告された他の高分子の結果と一致する<sup>31, 32, 37, 48, 58)</sup>。 $CO_2$ の45℃以下の取着等温線の最

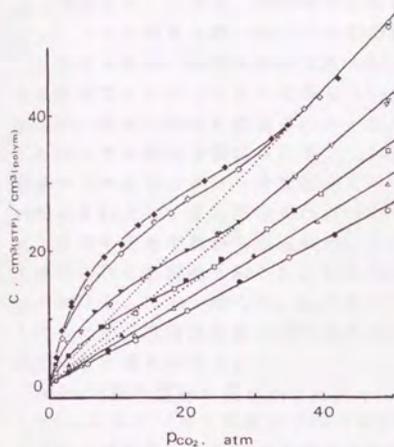


Figure 5.8

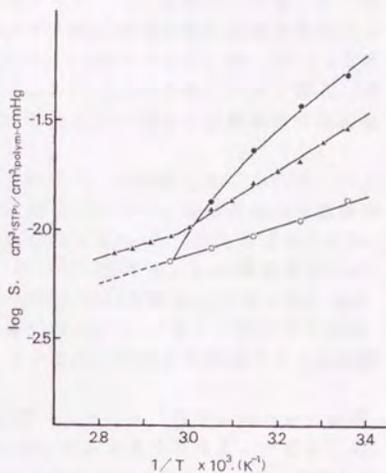


Figure 5.9

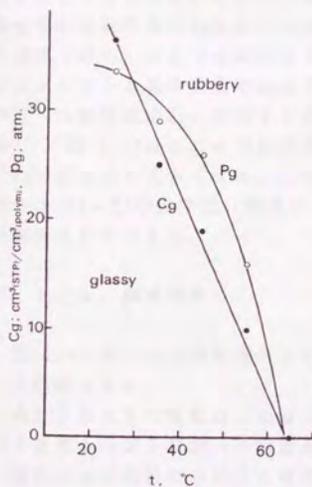


Figure 5.10

Figure 5.8 CO<sub>2</sub> sorption isotherms in PVE between 25°C and 65°C. (◇,◆): 25°C, (▽,▼): 35°C, (□,■): 45°C, (△,▲): 55°C, (○,●): 65°C. Open and filled symbols are the data in the sorption and the desorption processes, respectively.

Figure 5.9 Temperature dependences of the dual-mode parameters  $k_D/76$  and  $(k_D + C_H' b)/76$ , and the solubility coefficients  $S$  for CO<sub>2</sub> in PVE. ○:  $k_D/76$ , ●:  $(k_D + C_H' b)/76$ , ▲:  $S$ .

Figure 5.10 Temperature dependences of the solubility  $C_g$  (●) and the pressure  $P_g$  (○) at the isothermal glass transition for CO<sub>2</sub> in PVE.

も大きな特徴はその特異な形状である。即ち、比較的低い圧力域では圧力軸に対して凹型でありながら高圧力域では直線となり、この直線部を外挿すると原点を通過する。その上、曲線部では収着過程と脱着過程の間に履歴現象が見られ、こうした特徴は低い温度の収着等温線により顕著である。尚、図 5.8 で示した収着等温線と履歴現象は実験を繰返すことによって再現される。即ち、収着気体を零とすることにより高分子はある基底状態に戻り、履歴現象の原因は除かれ、次の実験時に加算されることはない。

このような収着等温線は従来の二元収着モデルでは解析できないため、二元収着モデルの各パラメータを独立させては求めていない。各等温線の直線部分の傾きを  $k_0$  とし、また圧力零付近での接線の傾きを  $k_0 + C_H \cdot b$  として図から求め、 $N_2$  と同様に透過実験から得られた  $S(S_0)$  と図 5.9 に示した。  $k_0$  の温度依存性から求められる溶解熱  $\Delta H_0$  ( $-3.0$  kcal/mol) の値は透過実験から求められた  $T_g$  以上における  $\Delta H_0$  と一致した。  $k_0$  の値と透過実験による  $S$  の値とは約 30% の相違となったが、実験誤差および収着気体による高分子の膨張を考慮すると比較的良い一致と考えられる。

$CO_2$  の収着等温線に見られた曲線から直線への変化は、以下の理由から収着した  $CO_2$  によるガラス状高分子の可塑性に起因すると考えられる。ただし、ここでは「可塑性」を「高分子鎖の運動性を高めること」としている。溶解した  $CO_2$  は高分子鎖間を押し広め高分子を膨張させるはずである。結果的にこれは温度上昇に伴う体積膨張、高分子鎖の運動性の上昇と同等であり、可塑性に相当すると考えられる。そして、溶解量が増してある濃度に達した時、ガラス状高分子の運動状態が  $T_g$  における状態と同様になると考えると、収着等温線がこの濃度（圧力）以上で直線になることが理解される。これは、収着気体の可塑性によるガラス転移現象であることから、Kamiya は変化点の濃度をその温度でのガラス転移濃度  $C_g$ 、対応する供給気体の圧力をガラス転移圧力  $P_g$  と呼んでいる<sup>17)</sup>。図 5.10 はこれらの温度依存性を表わしているが、低い温度において  $C_g$  と  $P_g$  の値はより大きくなる。これは、ある温度  $T$  での収着気体によるガラス転移には  $(T_g - T)$  の温度差、あるいはこの温度差分の可塑性、に相当する収着量が必要なためである。

## 5. 1. 6 履歴現象

図 5.8 に見られた曲線部分での履歴現象も、収着した  $CO_2$  の可塑性の影響として説明される。

高分子のガラス状態は、高分子鎖の運動が凍結された非平衡状態である。ガラス状態からゴム状態への収着過程では、気体収着による高分子の体積変化、可塑性が時間的遅れを伴うと考えられる。次に、ある圧力下で収着気体によって可塑性され、ゴム状態にある高分子の脱着過程を考える。供給圧、従って収着量の減少によりガラス状態へ変化した直後から高分子鎖運動は遅くなり、実験時間範囲内では高分子が十分に緩和しきれず、ゴム状態への転移前の状態と

異なるであろう。体積の未緩和部分には気体が吸着可能となり、結果的に吸着と脱着の両過程において吸着量に差が生じ得ると思われる。この過程の変化は、後に Kamiyaら<sup>79, 78, 109, 100</sup>の吸着気体による高分子の膨張を測定する実験でより直接的に観察され、支持されている。

高圧のCO<sub>2</sub>による暴露効果(exposure effect, conditioning effect)は、従来からガラス状高分子の可塑性により生じるとされてきた。しかし、ここで観察された履歴現象は、吸着気体の濃度を零にすることによって消滅する点で「暴露効果」と性質を異にする。CO<sub>2</sub>の吸着等温線の変化や履歴現象は最近まで報告されておらず、前者は Chiouら<sup>76</sup>、Kamiyaら<sup>100</sup>によって、また後者は Kamiyaら<sup>88</sup>、FlemingとKoros<sup>60</sup>によって報告されたに過ぎない。吸着CO<sub>2</sub>による高分子の可塑性現象は Chiouら<sup>101</sup>や Mizoguchiら<sup>102</sup>によって無定形ガラス状高分子の結晶化として、また高分子の膨張としては上述の Kamiyaらの他に Sefcik<sup>103</sup>や FlemingとKoros<sup>60</sup>が報告している。

側鎖の化学構造の影響の相違については、側鎖の芳香環をシクロヘキサン環に変えたPVCHの吸着等温線および履歴現象をPVBの結果と比較することによって第3節で考察した。

#### 5. 1. 7 低圧二酸化炭素吸着挙動

PVB中への高圧CO<sub>2</sub>の吸着実験から、溶解したCO<sub>2</sub>の高分子への影響について新しい興味ある知見は得られた。しかし、二元吸着モデル(式 2.14)がそのまま適用することができないため溶解度に関するパラメータを決定することはできなかった。そこで、1気圧以下の低い圧力ではCO<sub>2</sub>においても可塑性の程度は小さいと考え、0~1気圧の範囲における吸着量を測定した<sup>104</sup>。

図 5.11にT<sub>g</sub>以下5~55℃までの、図 5.12にT<sub>g</sub>以上の吸着等温線を各々示した。T<sub>g</sub>以下の吸着等温線は、ガラス状高分子に特有の圧力軸に対して凹型の曲線となった。また、この圧力範囲では高圧吸着実験で見られた吸着過程と脱着過程の間の履歴現象は認められなかった。従って、吸着したCO<sub>2</sub>の高分子への影響は無視できる程小さいとして、55℃までの吸着等温線の解析を(式 2.14)の二元吸着モデル式を用いて行った。但し、T<sub>g</sub>以上でのk<sub>0</sub>の値から求められるΔH<sub>0</sub>とT<sub>g</sub>以下の解析値から得られるΔH<sub>0</sub>が大きく異なることを前提とした。こうして得られた各パラメータを表 5.4にまとめ、T<sub>g</sub>以上ではk<sub>0</sub>、T<sub>g</sub>以下ではk<sub>0</sub>+C<sub>N</sub>'bを各々溶解度係数として、透過実験から得られたS(S<sub>∞</sub>)<sup>1/2</sup>および高圧吸着実験で得られたk<sub>0</sub>、k<sub>0</sub>+C<sub>N</sub>'bと図 5.13で比較した。本実験の結果は、これまでの高圧吸着および透過実験の結果に近く、またΔH<sub>0</sub>も-3.2 kcal/molとなりこれまでの結果(-3.0 kcal/mol)との良い一致が見られた。図 5.13には、85℃における熱処理後に行った吸着実験の結果も合せて示してあるが、熱処理による溶解度の低下および透過実験結果とのより良い一致が確認された。高分子の熱緩和が未緩和体積を減少させるとして理解される。

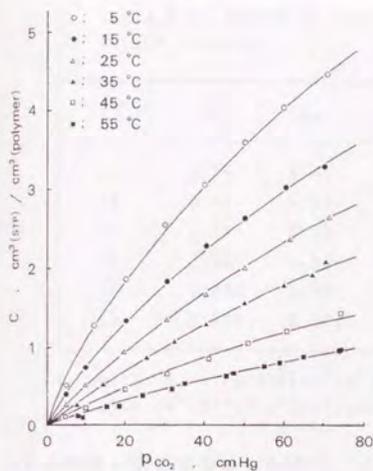


Figure 5.11

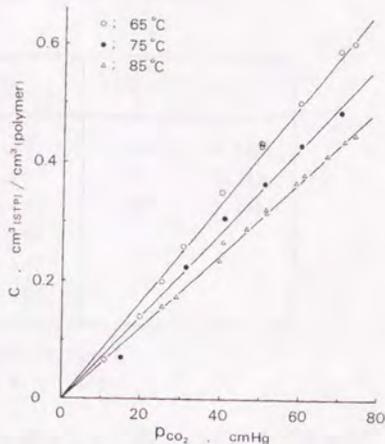


Figure 5.12

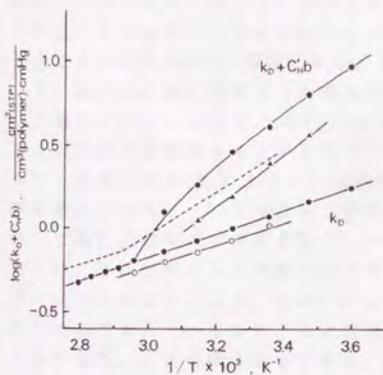


Figure 5.13

Figure 5.11 CO<sub>2</sub> sorption isotherms in PVB between 5 and 55°C.

Figure 5.12 CO<sub>2</sub> sorption isotherms in PVB between 65 and 85°C.

Figure 5.13 Temperature dependence of the dual-mode parameters  $k_D$  and  $k_D + C_M' b$  (●) for CO<sub>2</sub> in PVB. ○; Data estimated from the high-pressure sorption measurements. ▲; Solubility data  $k_D + C_M' b$  after annealing at 85°C. Dashed line is the data of the permeation measurements.

### 5. 1. 8 暴露効果

図 5.11 の吸着量を高压吸着実験の値(図 5.8)と比較すると、低压吸着実験での吸着量の方が小さいことが分る。その差は最高 25°C、1 気圧において約 40%で、35°C と 45°C では各々約 30% と 20% あった。熱処理がガラス状高分子の気体吸着能を減少させることは良く知られており<sup>22, 184)</sup>、PVB についても 85°C で

Table 5.4 Dual-mode and Henry's Law Parameters\*  
for CO<sub>2</sub> in PVB

T(°C)	k <sub>D</sub>	C <sub>H</sub> '	b	T(°C)	k <sub>D</sub>
5	1.78	4.69	1.60	65	0.641
15	1.45	3.59	1.35	75	0.545
25	1.18	3.52	0.821	85	0.472
35	1.00	3.05	0.623		
45	0.851	1.78	0.547		
55	0.730	0.666	0.760		

\*: Units: k<sub>D</sub> = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·atm].

C<sub>H</sub>' = cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>(polymer), b = 1/atm.

の熱処理後に取着等温線を測定し、これを確認した。図 5.13にはその取着等温線の解析結果も  $k_D + C_H' \cdot b$  の温度依存性として示してある。しかし、図 5.11 の取着等温線を測定した実験中には、各測定温度での平衡状態に保つ以上の熱処理は行っていない。従って、高圧実験と低圧実験において取着量に差が表われた理由としては次の二点が考えられる。第一点は、測定に供した試料膜は実験に先立ち 50 気圧の CO<sub>2</sub> に暴露したが、その温度は 35°C であって 25°C でなかったこと、第二点は測定開始までの操作中に進行した高分子緩和のために、暴露効果が減少したことである。高圧の CO<sub>2</sub> に暴露されると、その後ガラス状高分子中への気体の取着量が増大する<sup>32, 35, 58, 165</sup>。高圧取着実験では、各温度において最高圧力の CO<sub>2</sub> によるこの暴露効果を受けていたとみなすことができる。取着量から考えて、25°C における暴露効果の方が 35°C での暴露効果より大きく、従って高圧取着実験での取着量の方が大きくなったことは当然と思われる。その上に、暴露処理後から実験開始までの間に高分子の緩和が進めば、取着量は更に減少するはずである。室温付近の温度における暴露効果の大きな減少はこれまで報告されていないが、その時間依存性は高分子の物性に左右されるものと思われる。これを確かめるために、25°C、50 気圧の CO<sub>2</sub> による暴露効果およびその経時変化を調べた。

25°C で暴露した試料を低圧取着実験装置に取り付け、一晚減圧下に放置した後、数日間を渡って取着等温線を測定した。図 5.14 中の一番取着量の多い等温線は暴露処理の翌日から二日間で測定したもので、図 5.11 に示した 25°C の取着等温線と比較して 45% も取着量は高くなり、高圧取着実験での溶解量(図 5.8)と近い値になる。一晚減圧下に放置後、翌日測定した取着等温線が次に示してあり、十日後から二日間で測定した結果が三番めの等温線である。T<sub>g</sub> より 40°C も低い 25°C においても、ゆっくりとではあるが高分子が緩和する結果、取着量が減少した様子が分る。四番めの等温線は試料を室温下に十一ヵ月放置後

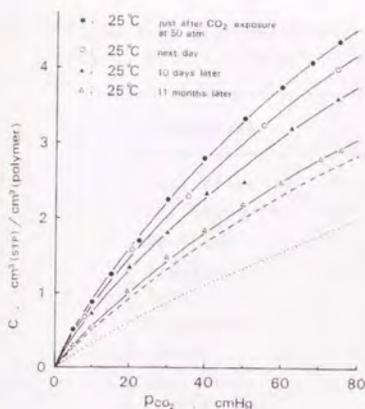


Figure 5.14 Time dependence of  $\text{CO}_2$  sorption isotherms at  $25^\circ\text{C}$  after  $\text{CO}_2$  exposure at 50 atm. Dashed line is the sorption isotherm in Figure 5.11 and dotted line is the sorption isotherm after annealing at  $85^\circ\text{C}$ .

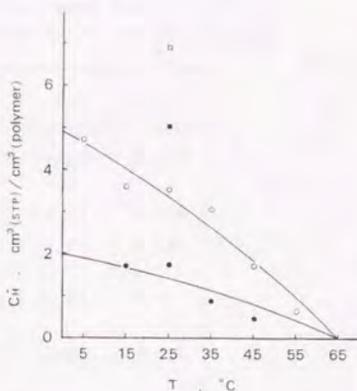


Figure 5.15 Hole saturation constants  $C_h$  for  $\text{CO}_2$  at several temperatures in PVB.  $\circ$ : after conditioning to 50 atm  $\text{CO}_2$  at  $35^\circ\text{C}$ ,  $\bullet$ : after annealing at  $85^\circ\text{C}$ ,  $\square$ : just after conditioning to 50 atm  $\text{CO}_2$  at  $25^\circ\text{C}$ ,  $\blacksquare$ : 7 days later.

測定したもので、緩和が一層進行し溶解度が減少しているが、熱処理後の溶解度よりは50%程も大きい。各取着等温線は前と同様の仮定の下で二元取着モデルによって解析し、表 5.5にまとめた。また、図 5.15に種々の条件下で求めた  $C_h$  をまとめて示した。 $C_h$  の温度依存性、熱処理の効果および  $25^\circ\text{C}$  における高圧  $\text{CO}_2$  暴露効果とその緩和の様子が分る。尚、暴露処理直後に測定した取着等温線においても取着過程と脱着過程の間の溶解度の違い、即ち履歴現象が観測されなかったことから、暴露効果、履歴現象とも溶解気体の影響でありながら、その性質が異なることが示唆される。

これまでの報告では暴露効果は二・三ヶ月間安定とされてきたが、それには二つの要因が重なっていたと思われる。第一に、これまでの報告はPVBに比較して  $T_g$  の高い高分子、PSULやPC、についてされている<sup>88, 185</sup>ことである。実験温度や室温と  $T_g$  の差がPVBより大きく、これらの高分子の緩和速度はPVBより遅い結果とであろう。これについては、第3節でPVCHの結果とも合せて化学構造との関係から考察する。第二に、これまで経時変化は高圧取着実験を行うことで調べられていたために、その実験中に取着する気体量も多く、高分子の構造を変化させる等の影響を及ぼしていた可能性が考えられる。図 5.14の結果は1気圧までの取着実験のため取着気体の影響は小さく、緩和の様子がより顕著に表われたと思われる。

Table 5.5 Time-dependence of Dual-mode Parameters\* for CO<sub>2</sub> at 25°C in PVB after Exposure to 50 atm of CO<sub>2</sub>

Conditions	$k_D$	$C_H'$	$b$
Just after CO <sub>2</sub> Exposure	1.18	6.88	0.899
Next day	1.18	5.74	0.990
7 days later	1.18	5.00	0.942
11 months later	1.18	3.54	1.01
Isotherm in Fig. 5.11	1.18	3.52	0.827
After Annealing at 85°C	1.18	1.73	0.739

\*: Units;  $k_D = \text{cm}^3(\text{STP})/[\text{cm}^3(\text{polymer})\cdot\text{atm}]$ ,  
 $C_H' = \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3(\text{polymer})$ ,  $b = 1/\text{atm}$ .

#### 5. 1. 9 まとめ

ポリカルボン酸ビニルの側鎖がフェニル基のPVB中への気体透過実験を行い、側鎖がメチル基のPVAcと比較した結果、次のことが明らかになった。

- 1) T<sub>g</sub>以下における未緩和体積を含む自由体積の分布状態が異なり、PVBにおいてArより大きな気体の拡散性が高くなった。
- 2) 気体の溶解量にはほとんど相違はみられないが、T<sub>g</sub>上下での溶解熱の比較から、PVBではT<sub>g</sub>以上においてもPVAcより疎密の多い構造になっていることが予想された。

芳香環上のπ電子が芳香環同士や他の極性部分との相互作用を生じさせることと、嵩高さがこれらの大きな原因と考えられる。

また、高圧および低圧気体取着実験を行い、取着挙動と気体が高分子に及ぼす影響およびその経時変化を調べ、これまでに測定されたT<sub>g</sub>の高い高分子の結果と比較した。

## 第2節 安息香酸ビニル-酢酸ビニル共重合体

### 5. 2. 1 はじめに

前節の実験結果から、ポリ安息香酸ビニルの側鎖中にある芳香環が、気体の吸着・拡散挙動に種々の影響を与えていることが分った。しかし、ここで用いたポリ安息香酸ビニルは加水分解度98%のPVAから調製したもので、厳密には安息香酸ビニル(VB)と酢酸ビニル(VAc)との共重合体である。共存する酢酸ビニルの成分が芳香環の働きや相互作用に、従って気体輸送にどの程度影響を及ぼすか明らかにする必要がある。一方、用いるポリカルボン酸ビニルをすべて同一のPVAから調製するために、第3節以降では加水分解度が80%のものを用いた。PVAの有機溶媒、ここでは主にピリジン、に対する溶解性と、反応試薬であるカルボン酸クロリドの反応性および安定性との関係が、生成物であるポリカルボン酸ビニルの純度に影響するためである。そこで、加水分解度が異なる幾つかのPVAから安息香酸ビニル-酢酸ビニル共重合体を調製し、これらの気体透過性と共重合比の関係を調べた。本節の目的は、酢酸ビニル成分の量が気体透過性に及ぼす影響を調べ、種々のポリカルボン酸ビニルの化学構造と気体透過性の関係を検討する際の基礎データを得ることである。

### 5. 2. 2 熱物性と高次構造

安息香酸ビニル-酢酸ビニル共重合体の $T_g$ 、 $d^{2*}$ 、および $\alpha$ を表5.6にまとめてある。高分子はすべて透明で、ディラトメータとDSC測定の結果から無定形と考えられる。ここでPVB-88とは安息香酸ビニル88%、酢酸ビニル12%の共重合体であることを示す。これに従って、本節では第1節に用いたPVBをPVB-98とした。共重合体間に大きな差は見られないが、安息香酸ビニルの割合の減少につれて $T_g$ と $d^{2*}$ が減少し、 $\Delta\alpha$ では増加の傾向が見られる。

Table 5.6 Physical Properties of PVB-100, PVB-98, PVB-88, and PVB-80

Polymer	$T_g$ (°C)	$d^{2*}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\alpha \times 10^4$ (deg <sup>-1</sup> )		$\Delta\alpha^* \times 10^4$ (deg <sup>-1</sup> )
			T< $T_g$	T> $T_g$	
PVB-100	--	1.216	--	--	--
PVB-98	65.5	1.214	2.34	5.58	3.24
PVB-88	65.3	1.213	2.36	5.82	3.46
PVB-80	64.6	1.211	2.36	5.87	3.51

\*:  $\Delta\alpha = \alpha(T > T_g) - \alpha(T < T_g)$

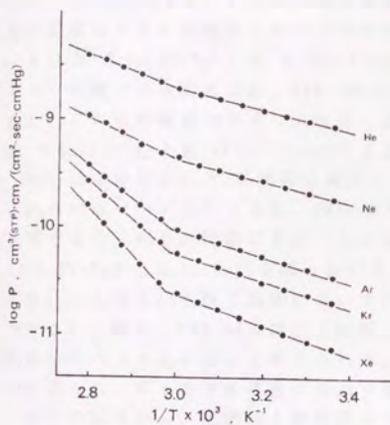


Figure 5.16

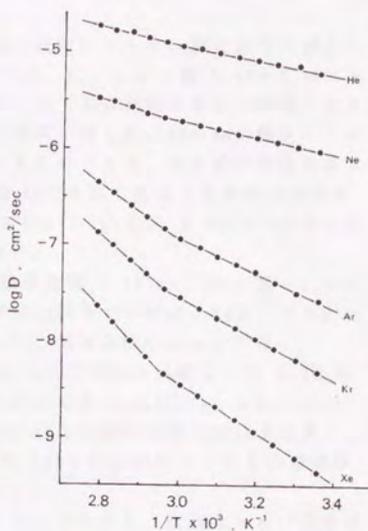


Figure 5.17

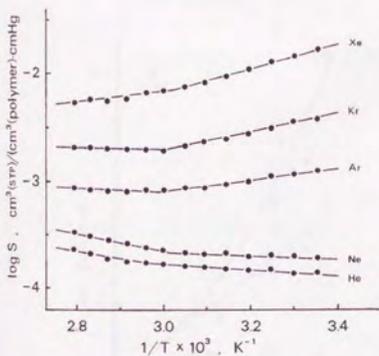


Figure 5.18

Figure 5.16 Arrhenius plots of the permeability coefficients for the noble gases in PVB-80.

Figure 5.17 Arrhenius plots of the diffusion coefficients for the noble gases in PVB-80.

Figure 5.18 Van't Hoff plots of the solubility coefficients for the noble gases in PVB-80.

### 5. 2. 3 輸送パラメータ

透過実験の測定および結果の解析は前節と同様に行った。測定結果の例として、PVB-80中への希ガスの25~85°CにおけるP, D, Sを各々図 5.16~5.18に示した。これらのプロットはいずれの気体についても折れ曲りを持つ直線となり、その温度はDSC測定から求められたTgにほぼ一致した。PVB-80の輸送パラメータは表 II (a)(T<Tg)と表 II (b)(T>Tg)にまとめてある。その他の安息香酸ビニル-酢酸ビニル共重合体、PVB-100とPVB-88でも良く類似した温度依存性を示し、これらの輸送パラメータは各々表 III (a)(T<Tg)と表 III (b)(T>Tg)および表 IV (a)(T<Tg)と表 IV (b)(T>Tg)にまとめた。

PVB-80におけるE<sub>a</sub>とdの関係を検討し、結果を図 5.19(a)と(b)に各々E<sub>a</sub>~d<sup>2</sup>とE<sub>a</sub>~d<sup>3</sup>について示してある。PVB-98と同様Tg以下ではd<sup>2</sup>に、Tg以上ではd<sup>3</sup>に比例する右上がりの関係になることが分った。気体溶解性については、{ΔH<sub>a</sub>(T>Tg)-ΔH<sub>a</sub>(T<Tg)}を幾つかの気体についてPVAcと比較して表 5.7に示した。ここでもArを除く気体においてPVB-80の方が{ΔH<sub>a</sub>(T>Tg)-ΔH<sub>a</sub>(T<Tg)}が小さい。即ち、PVB-98の場合と同様、PVB-80には疎な部分がPVAcより多く、気体が中へ入り込み易いと考えられる。PVB-100とPVB-88についても同様の傾向が得られ、第1節での考察が適用できる。

以上の結果から、拡散性と溶解性のいずれについても、酢酸ビニルの成分が20%までの安息香酸ビニル-酢酸ビニル共重合体中への気体透過挙動においては、酢酸ビニル成分の影響はあまり大きくないと考えられる。

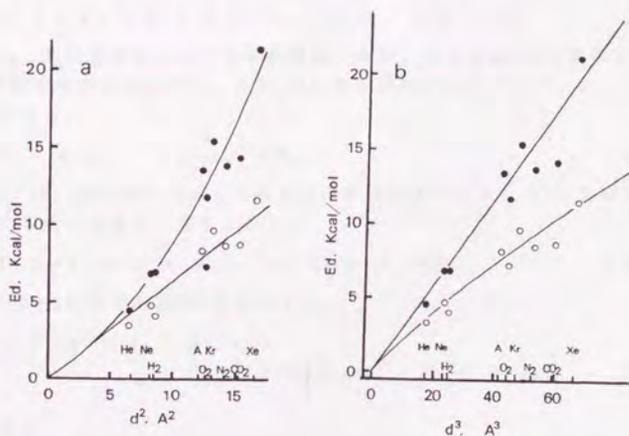


Figure 5.19 Activation energies for diffusion vs. (a)  $d^2$  and (b)  $d^3$  for 9 gases in PVB.  $d$  is the Lennard-Jones diameter. Open and filled circles are the data below and above Tg, respectively.

Table 5.7 Differences of the Heats of Solution above and below T<sub>g</sub> for O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He, Ne, Ar, and Kr in PVB-100, PVB-88, PVB-80 and PVAc

Polymer	[ΔH <sub>s</sub> (T>T <sub>g</sub> )-ΔH <sub>s</sub> (T<T <sub>g</sub> )] (kcal/mol)					
	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	He	Ne	Ar	Kr
PVB-100	2.01	1.89	2.46	2.22	2.68	--
PVB-88	2.67	1.56	2.61	2.32	3.24	--
PVB-80	2.72	1.78	2.05	2.72	3.29	4.54
PVAc*	5.16	3.89	3.12	5.67	1.82	5.94

\*: Ref. 16.

#### 5.2.4 共重合比依存性

##### 1) 関係式

各PVB中への輸送パラメータと共重合比との関係をPaulの式<sup>16)</sup>に従って検討した。Paulは多成分からなる均一な高分子、ランダムコポリマーや相容性のある高分子の混合物(miscible blend)中への気体透過性について、活性拡散理論に基づいた関係式を二成分系を例に提出している<sup>16)</sup>。これによると、温度TにおけるDは次式で表わされる。

$$\ln D = \phi_1 \ln D_1 + \phi_2 \ln D_2 + (\alpha RT - 1) \Delta E_{12} / RT \quad (\text{式 5.1})$$

ここでD<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>は各成分高分子の拡散係数であり、αは定数、Rは気体定数、φ<sub>1</sub>, φ<sub>2</sub>は体積分率である。また、ΔE<sub>12</sub>はE<sub>a</sub>の加成性からのずれで、E<sub>a1</sub>, E<sub>a2</sub>と次の関係になる。

$$E_a = \phi_1 E_{a1} + \phi_2 E_{a2} + \Delta E_{12} \quad (\text{式 5.2})$$

Sについては、成分高分子同士の相互作用を表わすパラメータBと溶解気体のモル容積V<sub>s</sub>を用いて次式で表わされる。

$$\ln S = \phi_1 \ln S_1 + \phi_2 \ln S_2 + BV_s \phi_1 \phi_2 / RT \quad (\text{式 5.3})$$

従って、DとSの積であるPは次式になる。

$$\ln P = \phi_1 \ln P_1 + \phi_2 \ln P_2 + (\alpha RT - 1) \Delta E_{12} / RT + BV_s \phi_1 \phi_2 / RT \quad (\text{式 5.4})$$

##### 2) 拡散性

図 5.20と5.21に、すべての高分子がガラス状態にある15℃における七種類の気体のDとφ<sub>1</sub>の関係を示した。尚、PVAcの値は文献<sup>16)・154)</sup>から作図によって求めた。また、PVB-100および共重合体の系では15℃が実験温度範囲外であ

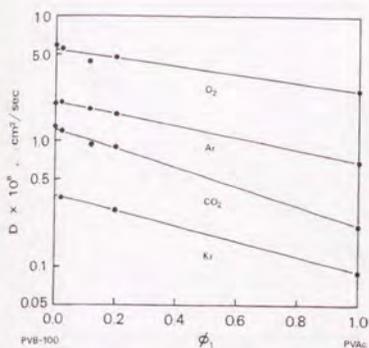


Figure 5.20 Semilogarithmic plots of the apparent diffusion coefficients for  $O_2$ , Ar,  $CO_2$ , and Kr at  $15^\circ C$  vs. the volume fraction of VAc in PVB-PVAc copolymer.

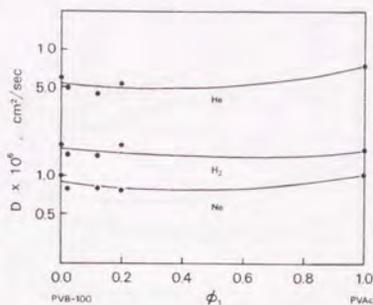


Figure 5.21 Semilogarithmic plots of the apparent diffusion coefficients for He,  $H_2$ , and Ne at  $15^\circ C$  vs. the volume fraction of VAc in PVB-PVAc copolymer.

るため、各輸送パラメータから外挿値として計算したものであるが、外挿した温度は $10^\circ C$ であり比較に使用できると考えた。ここでは簡単のために $\phi_1$ としてモル分率を用いて図示してあるが、体積分率とモル分率の差は $25^\circ C$ での密度とモル分率との関係を示した図 5.22からおよそ見積もられる。体積分率とモル分率が一致しないことは、図 5.22が直線関係でないことから明らかであるが、その加成性からのずれは0.5%以下とわずかである。その上、共重合体間の比容の差は密度の測定限界に近く、透過実験の誤差を考慮すると、体積分率とモル分率はほぼ一致するとして良いと考えられた。

図 5.20に示した $O_2$ ,  $CO_2$ , Ar, KrのDについては、ほぼ $\phi_1$ に比例した変化が見られることから、(式 5.1)の第三項が零となる。Paul<sup>184)</sup>によると第三項の $(\alpha RT - 1)$ は多くの場合0.5程度の値であるから、 $\Delta E_{12}$ が零となるはずである。図 5.23に $E_a$ と $\phi_1$ の関係を示してあるが、これでも直線的な関係が得られるため(式 5.2)からも $\Delta E_{12}$ は零となる。検討した共重合組成の範囲が狭いため安易には結論できないが、 $O_2$ より大きな気体では高分子の組成に比例して拡散性が変化していると考えられる。

これに対し、He,  $H_2$ , Neでは図 5.21と5.23において共重合体でわずかにDおよび $E_a$ の直線的な変化からの減少が見られ、密度の変化(図 5.22)と同様な関係にある。密度の加成性からのずれは、未緩和体積を含んだ自由体積の非直線的な変化と思われる、この変化が小さな気体のDや $E_a$ の変化に影響していると考えられる。尚、PVAcの比容が文献<sup>44, 183, 184)</sup>により異なるために $\phi_1=1.0$ にお

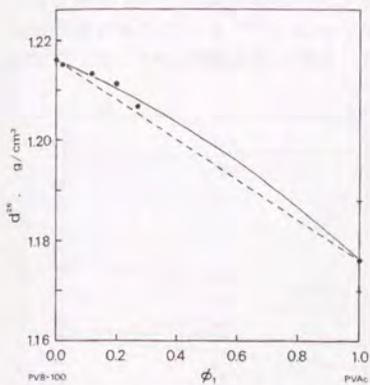


Figure 5.22 Densities of PVB-PVAc copolymers at 25°C.

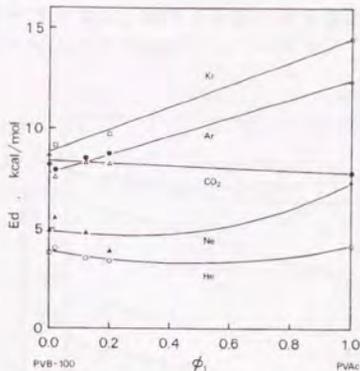


Figure 5.23 Apparent activation energies for diffusion of He, Ne, CO<sub>2</sub>, Ar and Kr vs. the volume fraction of VAc in PVB-PVAc copolymer.

いて幅のある図となっているが、実験点としてはToiら<sup>184)</sup>の結果を用いた。

透過実験の結果に基づく考察と合わせると、以上の結果は、密度の変化は容積として小さな自由体積にも由来するために、小さな気体の拡散には影響しながら、大きな気体には影響が少なかったとまとめられる。しかし前述の様に、密度測定や透過実験における誤差を考慮すると、多くの気体については拡散性と組成比の間にはほぼ加成性が成り立つとするのが適当と思われる。

## 2) 溶解性・透過性

溶解度の組成依存性は図 5.24 となり、すべての気体について直線的な組成依存性が観測された。従って、(式 5.3)における相互作用を表わすパラメータ B は零となるが、この結果は酢酸ビニルが安息香酸ビニルと強く相互作用する構造を持たないことから理解される。

以上の結果から推測できるように、D と S の積である P の組成依存性(図 5.25)は O<sub>2</sub> より大きな気体については直線的で、小さな気体では加成性からわずかに外れた変化を示す。これにより、安息香酸ビニル-酢酸ビニル共重合体の組成が決まれば、O<sub>2</sub> より大きな気体の P、D、および S は比較的容易に求められることが分る。小さな気体についても各図を用いて推定が可能であるが、前述の様に加成性が成り立つとした場合にもその差は実験誤差程度に過ぎない。

Meares<sup>185)</sup>による PVAc の結果では二つの転移温度の間にある 25°C でも、上述とはほぼ同様の傾向が観測された。但し、E<sub>a</sub> は PVAc の方が小さくなり、図 5. 23

とは逆の右下がりの関係となった。また、Paulによるとゴム状態においても同様の考察が可能である<sup>186)</sup>。しかし、すべての高分子がゴム状態にある温度は65℃以上で、PVAcの値が得られないためにここでは考察を行っていない。

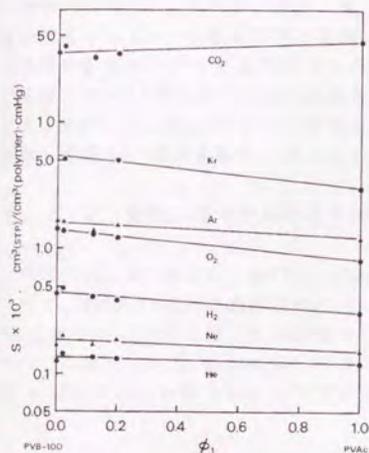


Figure 5.24 Semilogarithmic plots of the apparent solubility coefficients for He, H<sub>2</sub>, Ne, O<sub>2</sub>, Ar, Kr, and CO<sub>2</sub> at 15°C vs. the volume fraction of VAc in PVB-PVAc copolymer.

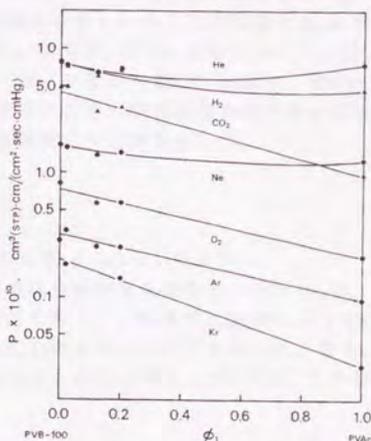


Figure 5.25 Semilogarithmic plots of the permeability coefficients for He, H<sub>2</sub>, Ne, O<sub>2</sub>, Ar, Kr, and CO<sub>2</sub> at 15°C vs. the volume fraction of VAc in PVB-PVAc copolymer.

### 5. 2. 5 まとめ

加水分解度の異なるポリビニルアルコールと安息香酸クロリドから調製した安息香酸ビニル-酢酸ビニル共重合体を用いて、気体輸送挙動の組成依存性を検討した結果次のことが明らかになった。

- 1) 酢酸ビニル成分が20%までの安息香酸ビニル-酢酸ビニル共重合体の中への気体透過挙動は、主に安息香酸ビニルの構造に依存した。
- 2) ポリ安息香酸ビニルとポリ酢酸ビニルとの気体透過性の間には加成性が成り立ち、P, D, Sの定量的な推定も可能である。

本節の結果に基づき、本研究に用いたポリカルボン酸ビニルの性質や性能は、定性的には主なビニルモノマー成分の化学構造により決められるとして考察を進めた。また、以下の節で用いたポリカルボン酸ビニル(PVCH, PVMcB)はすべて加水分解度が80%のポリビニルアルコールから調製したものをを用いた。

### 第3節 ポリシクヘキサソルボン酸ビニル

#### 5.3.1 はじめに

PVBの気体透過実験から、側鎖にある芳香環が拡散性・溶解挙動に及ぼす影響の要因として $\pi$ - $\pi$ 相互作用と嵩高さが考えられた。そこで芳香環の $\pi$ - $\pi$ 相互作用の影響について更に考察するために、構造的にPVBに類似しながら $\pi$ 電子を持たないPVCHを用いて気体透過性<sup>131)</sup>および吸着挙動<sup>136)</sup>を調べ、PVBの結果と比較した。尚、ここでは吸着量の測定と同時に吸着過程の解析から拡散係数も決定し、透過実験から求められた各係数との比較も行った。

#### 5.3.2 低圧二酸化炭素吸着挙動

PVCHの $T_g$ 、 $d^{23}$ および $\alpha$ はPVB、PVAcと共に表5.1に示してある。

まず、PVBとPVCHとの側鎖構造の違いが気体の溶解性に表われるかを $CO_2$ の1気圧までの平衡吸着量と吸着挙動から検討した<sup>136)</sup>。吸着等温線は $T_g$ 以下の5~35°Cにおいては図5.26に示したように圧力軸に対して凹型となった。また、図5.27に示した $T_g$ 以上45~85°Cでは原点を通る直線となり、PVBやPET<sup>34)</sup>の結

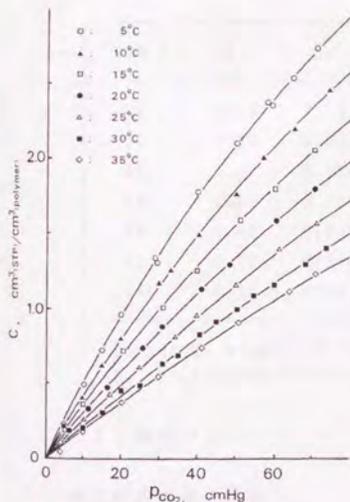


Figure 5.26  $CO_2$  sorption isotherms in PVCH between 5 and 35°C.

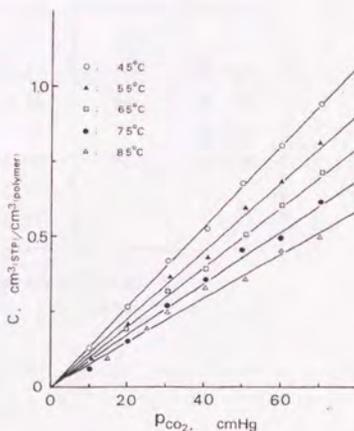


Figure 5.27  $CO_2$  sorption isotherms in PVCH between 45 and 85°C.

果と一致した。1気圧付近での吸着量をPVBと比較すると、構造の類似性からも推測されるように大きな違いは見られなかった。しかし、図 5.26の吸着等温線の曲率はPVBや多くのガラス状高分子のものに較べて小さく、これは次の段落での二元吸着モデルに従った数値的な解析結果から理解される。尚、ここで解析も45℃以上の吸着等温線から得られる $k_D$ と $\Delta H_s$ を利用して行った。

5~35℃における二元吸着パラメータを45℃以上での $k_D$ と共に表 5.8にまとめた。PVCHもPVBと同様に吸着実験を始める前に35℃で50気圧のCO<sub>2</sub>に暴露したが、表 5.4あるいは表 5.5と比較してPVCHの $C_H'$ はPVBよりかなり低い。 $C_H'$ が小さい場合には溶解度係数の圧力依存性が小さく、従って吸着等温線の曲率は小さくなる。Korosら<sup>167)</sup>によってTgの低下に伴い $C_H'$ の減少する様子が報告されているが、PVCHのTgはPVBより10℃程低いことから、これと良く対応する結果と言える。PVCHではTgと室温あるいは実験温度との差が小さく、PVBと比較して高分子鎖の緩和が早く、受けた種々の環境(conditioning)の影響が消滅し易いと考えられる。繰り返し単位の式量はPVCHの方が大きいにもかかわらず(表 5.1参照)、TgがPVBの方が高くなる原因は芳香環同士の相互作用に起因する側鎖の運動性の低下である。

Table 5.8 Dual-mode and Henry's Law Parameters\* for CO<sub>2</sub> in PVCH

T(°C)	$k_D$	$C_H'$	b	T(°C)	$k_D$
5	2.19	1.15	1.87	45	1.02
10	1.97	0.830	2.11	55	0.866
15	1.77	0.684	1.85	65	0.752
20	1.60	0.559	1.57	75	0.653
25	1.46	0.373	1.69	85	0.560
30	1.32	0.230	1.57		
35	1.22	0.227	1.04		

\*: Units:  $k_D = \text{cm}^3(\text{STP})/[\text{cm}^3(\text{polymer}) \cdot \text{atm}]$ ,  
 $C_H' = \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3(\text{polymer})$ ,  $b = 1/\text{atm}$ .

### 5.3.3 輸送パラメータ

#### 1) 二酸化炭素の輸送係数

CO<sub>2</sub>の透過実験から求められたP, D, Sの温度依存性を図 5.28~5.30に示したが、いずれもTg付近に折れ曲りを持つ直線になった<sup>131)</sup>。一方、吸着実験からは次のようにしてD, Sの各係数が求められる。即ち、Dは実験開始から平衡吸着量の半分になるまでの時間 $t_{1/2}$ から次の式により求められる<sup>52, 54)</sup>。

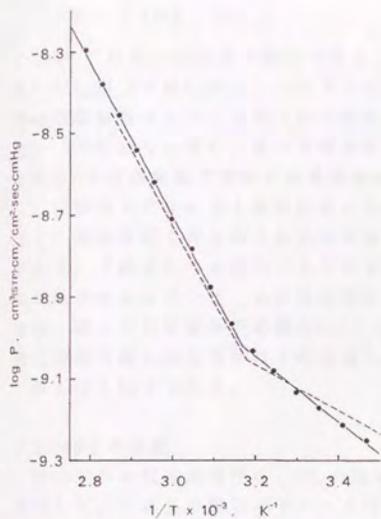


Figure 5.28

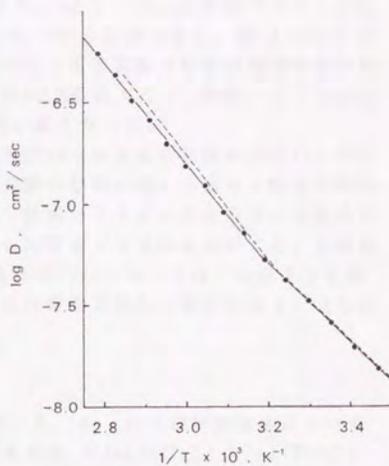


Figure 5.29

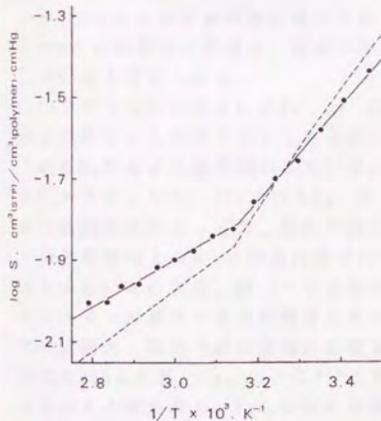


Figure 5.30

Figure 5.28 Arrhenius plots of the permeability coefficients for  $\text{CO}_2$  in PVCH. Dashed line is the data obtained from the sorption measurements.

Figure 5.29 Arrhenius plots of the diffusion coefficients for  $\text{CO}_2$  in PVCH. Dashed line is the data obtained from the sorption measurements.

Figure 5.30 Van't Hoff plots of the solubility coefficients for  $\text{CO}_2$  in PVCH. Dashed line is the data obtained from the solubility parameters.

$$D = 0.4919 \cdot l^2 / t_{1/2}$$

(式 5.5)

ここで、 $l$  は用いた試料の膜厚である。また、 $S$  としては二元取着パラメータを用いて  $T_g$  以上では  $k_0$  から、 $T_g$  以下では  $k_0 + C_n \cdot b$  から計算できる。図 5.29 と 5.30 中の破線は各々こうして得られた結果である。取着実験の結果は透過実験の値と  $D$ 、 $S$  共に良く一致し、従って取着実験の  $D$  と  $S$  の積 (式 1.2 参照) として計算される  $P$  も透過実験で求めた透過係数に近い値となった。

二元取着モデルによる解析結果に従って PVCH には未緩和体積が少ないと考えられると、透過実験で得られる各係数が取着実験の結果と良く一致する結果が理解される。『緒言』でも述べたようにガラス状高分子とゴム状高分子の気体透過における大きな違いは、未緩和体積とそこに取着する気体に起因する。未緩和体積、従ってその気体取着能の  $C_n$ 、が小さな PVCH においては、 $T_g$  以下でも透過実験から得られる見かけ上の係数  $D$ 、 $S$  は取着実験から決定される  $D$ 、 $S$  に近い値となるはずである。

## 2) PVB との比較

PVCH 中への気体透過性は、 $CO_2$  の他に  $O_2$ 、 $N_2$ 、 $He$ 、 $Ar$  の四種類気体について測定した。これらの輸送パラメータは章末の表 V (a) ( $T < T_g$ ) と V (b) ( $T > T_g$ ) にまとめてある。PVCH と PVB との比較を、 $Ar$  を例として  $D$  および  $S$  の温度依存性を用いて行った (図 5.31 および 5.32)。各図には PVAc<sup>10)</sup> の結果も示してある。構造から推測されるようにこれら三種類の高分子の  $S$  には大きな差が見られないが、 $D$  とその温度依存性は高分子間で異なっている。以下の考察から、PVCH と PVB との拡散性の相違は、側鎖の高さと  $\pi$ - $\pi$  相互作用の有無に大きく依存していると考えられる。

$T_g$  上下での  $E_a$  の差  $\Delta E_a$  を  $Ar$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$  について表 5.9 で比較した。表 5.1 には  $\alpha$  の差  $\Delta \alpha$  も合わせて示してあるが、Pace と Dartyner の理論<sup>100, 101)</sup> にあるように  $\Delta E_a$  が  $\Delta \alpha$  にほぼ対応している。即ち、 $\Delta \alpha$  の最も大きい PVAc において  $\Delta E_a$  が大きくなり、PVB では  $\Delta E_a$ 、 $\Delta \alpha$  とともに小さくなる。芳香環は高さが高分子鎖間を広げる一方で、極性が高分子鎖間を密にし、その運動を低下させる。この芳香環同士の  $\pi$ - $\pi$  相互作用は  $T_g$  の上下にかかわらず存在し、これが PVCH より小さい  $\alpha$  の変化、従って小さな  $\Delta E_a$  の理由と考えられる。これに対し、シクロヘキシル基はやはり環構造でありながら、高さが高分子鎖間を広くするだけに働き、高分子鎖の運動に影響を及ぼすその他の因子を持たない。これが PVCH の PVB より低い  $T_g$ 、小さな  $d^{2*}$  と大きな  $\alpha$  と  $\Delta \alpha$ 、そして高い  $D$  の原因になっていると思われる。PVAc は側鎖の高さが小さいために  $T_g$  以下での高分子鎖が密に詰った状態となり、極性が小さいために PVCH と同様に  $T_g$  上下における  $\alpha$  の変化が大きくなり、 $E_a$  の変化も大きいのであろう。

前段落で、側鎖の高さが高分子鎖間を規制し、これによって気体の拡散性が左右されることを述べた。しかしこれはガラス状態においてであり、ゴム状態では高分子主鎖の大きな運動が支配的となるため、側鎖の高さのみで気体

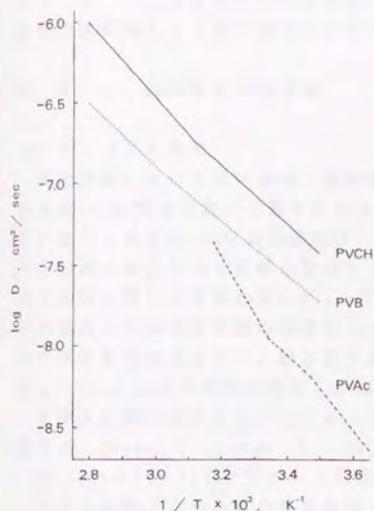


Figure 5.31

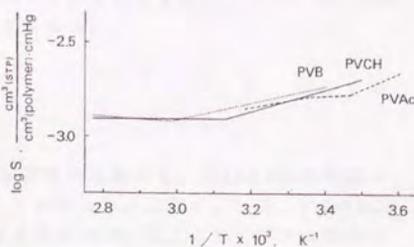


Figure 5.32

Figure 5.31 Comparison of the temperature dependences of the diffusion coefficients for Ar in PVCH, PVB, and PVAc.<sup>16)</sup>

Figure 5.32 Comparison of the temperature dependences of the solubility coefficients for Ar in PVCH, PVB, and PVAc.<sup>16)</sup>

Table 5.9 Activation Energies for Diffusion for Ar, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> in PVCH, PVB, and PVAc

Polymer	Ar		O <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>	
	E <sub>a</sub> (kcal/mol)		E <sub>a</sub> (kcal/mol)		E <sub>a</sub> (kcal/mol)	
	<T <sub>g</sub>	>T <sub>g</sub>	<T <sub>g</sub>	>T <sub>g</sub>	<T <sub>g</sub>	>T <sub>g</sub>
PVCH	8.27	10.4	7.39	9.81	8.96	11.4
PVB	7.55	9.09	6.00	7.28	7.87	10.8
PVAc <sup>a</sup>	11.4, 7.96	16.5	11.1, 6.50	14.5		
PVAc <sup>b</sup>	8.1	16.4			7.8	17.8

a: Ref. 16.

b: Ref. 154.

の拡散性を判断することはできない。芳香環は高分子の状態にかかわらず相互作用により高分子鎖の運動を制限するために、気体の拡散性を低下させる。しかし、第1節で述べたように同時に高分子のT<sub>g</sub>を高め、これが結果的にT<sub>g</sub>以下

での未緩和体積の増加をもたらし、Langmuir吸着に由来する気体の溶解性を高める。従って、芳香環は気体透過性に対し正にも負にも作用するが、多くの場合拡散性を低くする負の効果の方が大きくなる。

### 5.3.4 高圧気体吸着挙動

#### 1) アルゴンと窒素

低圧力域における気体透過・吸着実験結果の比較から、PVCHとPVBの側鎖の相違がCO<sub>2</sub>の吸着挙動に影響を及ぼすことが明らかにされた。一方、PVBのT<sub>g</sub>以下における高圧CO<sub>2</sub>の吸着等温線が、ある圧力(濃度)以上においてゴム状高分子と同様の原点を通る直線に変化することが観測された。これらの結果から、高圧気体、特に吸着量の多いCO<sub>2</sub>の吸着挙動を調べることによって、高分子の化学構造と気体吸着挙動の関係がより顕著になると期待された。即ち、高分子の化学構造の変化に伴い、吸着気体から高分子の受ける影響、ここでは主に溶解したCO<sub>2</sub>による可塑化の程度、が異なると予想された。吸着気体がPVCHとPVBに及ぼす影響を比較することによって側鎖の化学構造の相違を考察することを目的に、PVCHについてもAr, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>の高圧吸着実験を行った。

図 5.33に15~45℃までのArの吸着等温線を示した。いずれも圧力軸に対して凹型の曲線となり、この温度範囲ではPVCHがガラス状態であることを確認できる。同時に、吸着気体によって大きな影響を受けていないことも分る。

これらの吸着等温線を二元吸着モデル(式 2.14)で解析した結果を表 5.10にN<sub>2</sub>の結果と共にまとめている。これらの二元吸着パラメータをPVBの値(表 5.3)と比較すると、未緩和体積量を示唆すると考えられるC<sub>∞</sub>'bがPVBにおいて大きくなっている。これは5.3.2で述べた低圧でのCO<sub>2</sub>の吸着実験の結果と対応し、T<sub>g</sub>の差に起因していると考えられる。

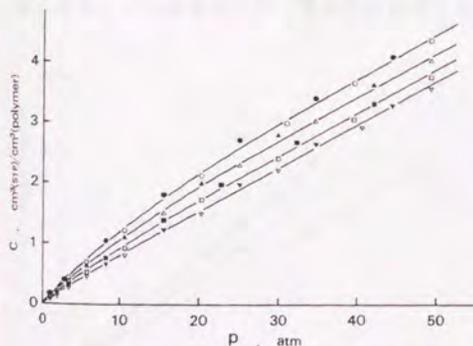


Figure 5.33 Ar sorption isotherms in PVCH between 15 and 45°C. (○, ●); 15°C, (△, ▲); 25°C, (□, ■); 35°C, (▽, ▼); 45°C. Open and filled symbols are the data in the sorption and the desorption processes, respectively.

Table 5.10 Dual-mode Parameters\* for Ar and N<sub>2</sub> in PVCH

Gas	T(°C)	k <sub>D</sub>	C <sub>H</sub> '	b
Ar	15	0.0574	2.44	0.0352
	25	0.0554	2.38	0.0257
	35	0.0536	2.17	0.0198
	45	0.0513	2.14	0.0168
N <sub>2</sub>	35	0.0248	1.08	0.0130

\*: Units; k<sub>D</sub> = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·atm],  
C<sub>H</sub>' = cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>(polymer), b = 1/atm.

## 2) 二酸化炭素

25~45°CにおけるCO<sub>2</sub>の50気圧までの吸着等温線を図5.34に示した。CO<sub>2</sub>の1気圧以下での吸着等温線、およびArの50気圧までの吸着等温線(図5.26および5.33)はそれぞれ圧力軸に対して凹型の曲線が得られていたが、ここでは高い圧力域で凸型に変化している。25°Cでは約3気圧まで圧力軸に対して凹型であるが、やがて上向きとなり凸型の吸着等温線に変化する。35°Cと45°Cでは低圧力域において原点からの直線となり、やがて緩やかな凸型になる。25および35°CはT<sub>g</sub>以下の温度であり、Arでは吸着等温線の変化が見られないことから、CO<sub>2</sub>の吸着等温線の変化はPVBと同様溶解分子により高分子が可塑化された結果と考えられる。但し、溶解したCO<sub>2</sub>がPVBよりも低い圧力(濃度)でPVCHを可塑化しゴム状態に変化させた結果、凹型の吸着挙動があまり観察されなかった。その上、圧力(吸着量)の増加によって可塑化が更に進んだ結果、PVBの場合と異なり蒸気-ゴム状高分子系と類似した吸着等温線になったと考えられる。

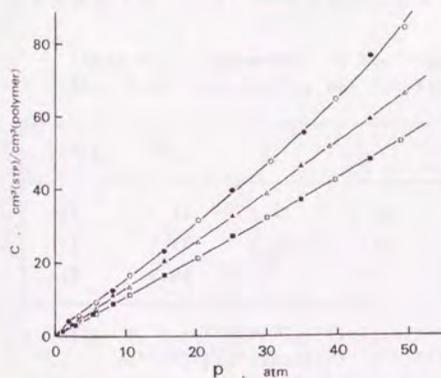


Figure 5.34 CO<sub>2</sub> sorption isotherms in PVCH between 25 and 45°C. (○, ●): 25°C., (△, ▲): 35°C., (□, ■): 45°C. Open and filled symbols are the data in the sorption and the desorption processes, respectively.

溶解気体による高分子の可塑性を、高分子鎖間が気体分子によって押し広げられた結果による高分子鎖の運動性の向上とすると、PVCHとPVBの吸着等温線の相違が5.3.1、5.3.2での考察と同様に説明される。PVCHのシクロヘキサン環はもっぱら高分子主鎖間の距離を広げる働きをしているのに対し、PVBの芳香環は $\pi$ - $\pi$ 相互作用により高分子主鎖同士を引きつけその運動性を制約する働きも持つ。このために溶解した気体の影響がPVBにおいて小さく表れたと考えられる。あるいは、側鎖の性質の違いがT<sub>g</sub>の違いとなり、PVCHとPVBに吸着CO<sub>2</sub>による可塑性の程度に大きな相違をもたらしたとも言換えられる。

PVCHの吸着等温線においては「履歴現象」がほとんど観測されなかった。これは可塑性が低い圧力で起きたために、ガラス状態での吸着・脱着過程における溶解度の差がわずかであることが一つの理由と考えられるが、同時にT<sub>g</sub>と実験温度の差が小さく、高分子の緩和速度が早いことも原因と思われる。即ち、履歴現象がガラス状高分子の未緩和状態に起因すると考えると、緩和が早い高分子においては観測されにくい。高分子鎖の緩和速度の差はT<sub>g</sub>の差、従ってPV BとPVCHでは側鎖のフェニル基とシクロヘキシル基の性質の相違に起因する。

25~45℃の吸着等温線は通常二元吸着モデルでは解析できない。『背景』で述べたように、こうした吸着等温線の解析のためにMauzeとStern<sup>74)</sup>あるいはKamiyaら<sup>83)</sup>により改良二元吸着モデルが提出されている。二つのモデルの違いは、二元吸着モデルのLangmuir項が可塑性によって形式上零になるか否かであり、物理的にはKamiyaらのモデルの方が合理的である。しかし、このモデルの適用に必要なC<sub>g</sub>の決定は必ずしも容易ではなく、実際図 5.34からは困難である。そのためここではMauzeとSternのモデル(式 2.15)に従って解析し、パラメータを表 5.11にまとめた。

50℃以上においては、ゴム状のPVCH中への吸着等温線は図 5.35に示したように原点を通る直線となった。T<sub>g</sub>以下の高圧力域における吸着等温線から、T<sub>g</sub>以下においては有機蒸気-ゴム状高分子系で多く見られるFlory-Huggins型の吸着等温線(図 2.2(b))が得られることも予想された。Henry則に従った吸着

Table 5.11 Parameters in Modified Dual-mode Sorption Model (Eq. 2.15) and Henry's Law Parameters\* for CO<sub>2</sub> in PVCH

T(°C)	k <sub>0</sub>	C <sub>H</sub> <sup>*</sup>	b	$\sigma$	T(°C)	k <sub>0</sub>
25	1.33	1.57	1.38	0.00291	50	0.978
35	1.23	0.384	1.35	0.00115	55	0.902
45	1.06	--	--	0.00038	65	0.778

\*: Units; k<sub>0</sub> = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·atm],  
 C<sub>H</sub><sup>\*</sup> = cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>(polymer), b = 1/atm,  
 $\sigma$  = cm<sup>3</sup>(polymer)/cm<sup>3</sup>(STP).

挙動となった理由は、温度の上昇によって溶解度が減少し、吸着したCO<sub>2</sub>による可塑化が小さくなったことと思われる。これらの吸着等温線のHenry溶解のパラメータも表 5.11にまとめてある。

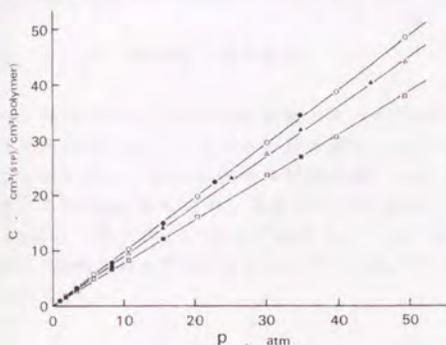


Figure 5.35 CO<sub>2</sub> sorption isotherms in PVCH between 50 and 65°C. (○, ●); 50°C, (△, ▲); 55°C, (□, ■); 60°C. Open and filled symbols are the data in the sorption and the desorption processes, respectively.

### 5.3.5 まとめ

PVCH中への気体透過および吸着実験を行い、PVBの結果と比較することにより以下のことが明らかになった。

- 1) 側鎖の高さがT<sub>g</sub>以下における気体の拡散性を高める働きをする。
- 2) 芳香環のπ-π相互作用がT<sub>g</sub>を高め、高分子鎖の運動性を低下させると共に拡散性の温度依存性を小さくする。
- 3) π-π相互作用は吸着CO<sub>2</sub>による高分子の可塑化の影響を小さくする。

## 第4節 ポリメチル安息香酸ビニル

### 5.4.1 はじめに

PVBとPVCHを用いた気体透過・吸着実験の結果およびPVAcとの比較から、側鎖の高さが高分子鎖間の距離を規制し、高分子の物性と共にT<sub>g</sub>以下の気体透過挙動に影響を及ぼすことが推測された。これを確かめると同時に気体透過性を高めることを目的として、PVBのフェニル基をメチルフェニル基に変え、メチル基の位置と物性および気体透過挙動との関係を調べた。異性体の関係にある三種類の高分子の化学構造と、気体輸送挙動の関係および相互の相違が以下のように予想された。即ち気体透過性については、パラ位のメチル基は高分子鎖間を広くするように働き、拡散性を向上させることにより気体透過性を高めるものと期待された。これに対し、オルト位やメタ位のメチル基は高分子鎖間

の空間を埋めるように働き、結果的に高分子の気体透過性をPVBより低くすると予想された。一方、物性への影響は予測が難しく、繰返し単位当りの式量の増加からはTgの上昇が、またオルト位とメタ位のメチル基の高さが芳香環同士の相互作用の妨げとなればTgの低下が考えられた。

#### 5. 4. 2 熱物性と高次構造

三種類のポリメチル安息香酸ビニル(PVMeB)のTg,  $d^{25}$ ,  $\alpha$ を表 5.12にまとめて示した。ポリp-メチル安息香酸ビニル(PVp-MeB)のTgはPVBより高くなっているのに対し、ポリo-メチル安息香酸ビニル(PVo-MeB)、ポリm-メチル安息香酸ビニル(PVm-MeB)では、数度から10°C程低くなっている。また、 $d^{25}$ はPVp-MeBの値が一番小さく、高分子鎖間の広いことを示唆しているとも考えられるが、他のPVMeBの値もPVBよりは小さく、これだけから気体透過性を予想することはできない。

Table 5.12 Physical Properties of PVo-MeB, PVm-MeB, and PVp-MeB

Polymer	Tg (°C)	$d^{25}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\alpha \times 10^4$ (deg <sup>-1</sup> )		$\Delta \alpha^* \times 10^4$ (deg <sup>-1</sup> )
			T<Tg	T>Tg	
PVo-MeB	46.0	1.192	2.20	5.64	3.44
PVm-MeB	50.2	1.177	2.42	5.57	3.16
PVp-MeB	74.8	1.163	2.38	5.51	3.14

\*:  $\Delta \alpha = \alpha(T>Tg) - \alpha(T<Tg)$

#### 5. 4. 3 輸送パラメータ

##### 1) ポリp-メチル安息香酸ビニル

PVp-MeB中への気体透過性はTgの上下において八種類の気体について測定し、解析はPVBと同様に行った。四種類の希ガスのP, D, Sをそれぞれ温度依存性の形で図 5.36~5.38に実線で示し、輸送パラメータはその他の気体の結果と合せて表 VI (a) (T<Tg)と(b) (T>Tg)にまとめた。PVBやPVCHで見られたように、いずれの気体においてもP, D, Sの温度依存性はTg付近で折れ曲りを持つ直線で表わされた。

図 5.36~5.38には破線でPVBの結果も合せて示してある。PVp-MeBのPは、例えばTg以下のArと比較するとPVBより約50%大きく、Dも同程度大きくなることから、Pの向上が主にDの増加に起因することが分る。これに対し図 5.38からSには大きな差がない。気体に対する親和性が化学構造の差であるメチル基によ

り大きく変化するとは思われず、気体の溶解性に差が見られないことは理解される。密度測定の結果からも、PVp-MeBにおいてDが増加した原因は高分子鎖間距離が増したためと考えて矛盾しない。

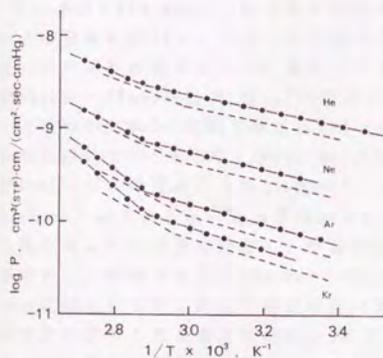


Figure 5.36

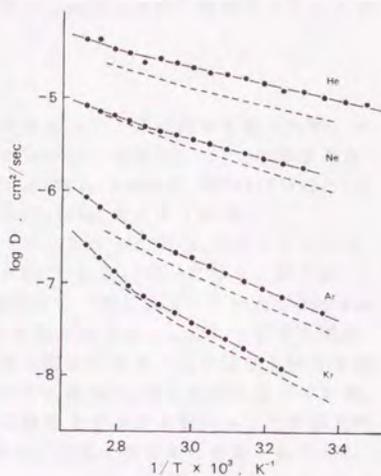


Figure 5.37

Figure 5.36 Arrhenius plots of the permeability coefficients for He, Ne, Ar, and Kr in PVp-MeB. Dashed lines are the data in PVB shown in Figure 5.1.

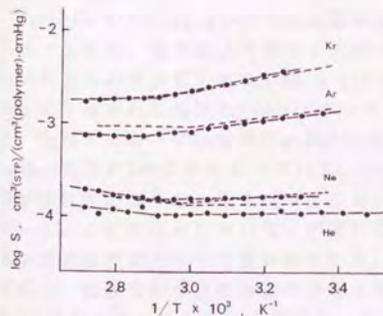


Figure 5.38

Figure 5.37 Arrhenius plots of the diffusion coefficients for He, Ne, Ar, and Kr in PVp-MeB. Dashed lines are the data in PVB shown Figures 5.2 and 5.3.

Figure 5.38 Van't Hoff plots of the solubility coefficients for He, Ne, Ar, and Kr in PVp-MeB. Dashed lines are the data in PVB shown in Figure 5.4.

側鎖の構造をメチル基-フェニル基-シクロヘキシル基-p-メチルフェニル基と剛直で、高分子鎖間が広がるように嵩高くすることによって、ガラス状態にある室温付近でのポリカルボン酸ビニル中への気体拡散性を高め、透過性を高められることが明らかになった。また、この結果はゴム状高分子であるポリホスファゼン中への気体透過性と側鎖構造の関係と反対の傾向にあることが分る。

## 2) ポリメチル安息香酸ビニル間の比較

PVo-MeBとPVM-MeBについても八種類の気体について透過測定を行ったが、すべての気体において、それぞれの高分子のTgに近い温度でP, D, Sの温度依存性に折れ曲りが観察された。輸送パラメータはPVo-MeBは表 VII (a) (T<Tg)と(b) (T>Tg)に、PVM-MeBは表 VIII (a) (T<Tg)と(b) (T>Tg)にまとめてある。

三種類のPVM-MeBの比較を例えばArのPについて行くと、図 5.39に示したように室温付近でPVo-MeBおよびPVM-MeBはPVp-MeBの約四分の一になり、図示はしていないがこの差の多くはDに起因し、約三分の一程に低下していた。PVo-MeB, PVM-MeBではメチル基の高分子鎖間を広げる働きは小さく、むしろ高分子鎖間を埋めるような位置に存在し、気体の拡散の障害になるとの予想を支持する結果である。前述のようにPVo-MeB, PVM-MeBとも密度はPVBより低くなっている。理由は明らかでないが、芳香環に比べれば疎なメチル基が加わったため相対的に密度が低下したと考えている。Sに大きな差は見られなかったが、前段落に述べたと同様の理由であろう。

しかし、Tg以上において三種類のポリメチル安息香酸ビニル間にはほとんど差が見られない。5.3.3-2)で述べたように、側鎖構造の差が大きく影響するのは高分子鎖の運動性が制限されているガラス状態においてである。Tg以上においては、高分子主鎖セグメントの運動性の方が気体の拡散性を大きく左右すると考えられる。

ArのPVo-MeBとPVM-MeB中への透過挙動が類似していることは図 5.39から明らかであるが、他の気体を含めて比較するとこの二つの高分子は気体依存性において若干の差が見られた。図 5.40にNeの、図 5.41にはCO<sub>2</sub>のDの温度依存性のみをそれぞれ三種類のPVM-MeBについて示した。PVo-MeBとPVM-MeBに注目すると、Tg以下においてNeではPVM-MeBの方がDの大きいにもかかわらず、CO<sub>2</sub>ではPVo-MeBの方がDが大きくなっている。つまり、小さな気体に対してはPVM-MeBの方が拡散性が高いが、大きな気体に対してはPVo-MeBの方が拡散性が高くなっている。ここには示していないが溶解性に大きな差はなく、拡散性の差がそのまま透過性の差となって表われている。PVBとPVAcの気体依存性で考察したと同様に、拡散可能な自由体積の分布に差があるためと推測される。即ち、PVM-MeBは量的に多い、しかし比較的均一な自由体積を有し、小さい気体の拡散性と透過性が高くなる。PVo-MeBの自由体積は量的には少ないながらも、PVM-MeBより大きな容積の自由体積をもつ幅広い分布をしている結果、大きな気体の拡散性・透過性がPVM-MeBより高くなるのであろう。

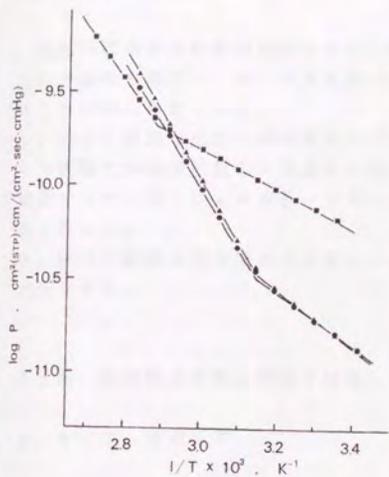


Figure 5.39

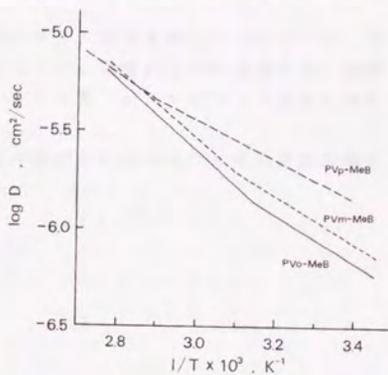


Figure 5.40

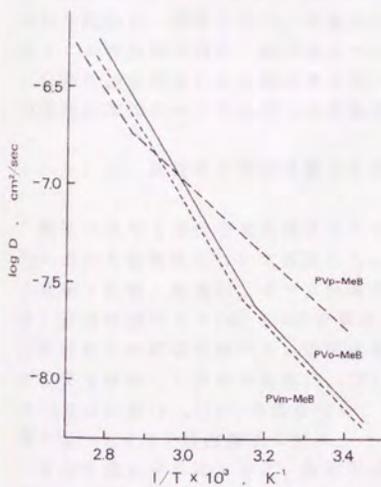


Figure 5.41

Figure 5.39 Comparison of the temperature dependences of the permeability coefficients for Ar in PVo-MeB(▲), PVm-MeB(●), and PVp-MeB(■).

Figure 5.40 Comparison of the temperature dependences of the diffusion coefficients for Ne in PVo-MeB, PVm-MeB, and PVp-MeB.

Figure 5.41 Comparison of the temperature dependences of the diffusion coefficients for CO<sub>2</sub> in PVo-MeB, PVm-MeB, and PVp-MeB.

#### 5. 4. 4 まとめ

側鎖の構造が異性体の関係にある三種類のポリメチル安息香酸ビニル中への気体透過性を測定し、ポリ安息香酸ビニル等の結果と比較することによって次のことが明らかになった。

- 1) 高分子鎖間を広げる側鎖構造のポリp-メチル安息香酸ビニルにおいて、ガラス状態での気体拡散性・透過性を高められた。室温付近での透過性は、側鎖構造でメチル基-フェニル基-シクロヘキシル基-p-メチルフェニル基の順に高くなった。
- 2) 高分子鎖間の間を埋める位置にメチル基が存在する場合には気体の透過性が低下する。

### 第5節 気体輸送挙動と物性の関係

#### 5. 5. 1 はじめに

本章では数種類のポリカルボン酸ビニル中への気体輸送現象を調べ、高分子中への気体透過性と化学構造との関係を定性的に考察してきた。しかし、緒言で述べたように、本研究を気体分離用高分子素材設計の指針とするには定量的な関係が一層望ましい。本節ではここまでの結果をまとめ、ポリカルボン酸ビニルの気体拡散性と溶解性についての定量的な考察を試みた。また、気体の分離性能を理想的な分離係数を用いて他のガラス状高分子と比較し、構造と分離性の関係についても若干の考察を行った。

#### 5. 5. 2 拡散性と自由体積との関係

物性の異なる高分子を比較するために、ガラス転移点を基準的な状態として、 $T_g$ における拡散性について検討した。その理由は、ゴム状高分子中への気体の「溶解-拡散」機構が、ガラス状高分子の場合に比較して単純であることによる。自由体積モデル(式 2.44)を参考として、各高分子の $T_g$ における自由体積と拡散性との関係を調べた。自由体積としては、高分子が絶対零度において他の物質を排除して占める比容( $V_{f,0}(0)$ )と測定温度における比容( $V_{f,0}$ )、ここでは $T_g$ での比容( $V_{f,0}(T_g)$ )の差を用い、 $V_{f,0}(0)$ はBondiの方法<sup>100, 101</sup>に従って計算した(2.4.2「自由体積モデル」、(式 2.42)参照)。

自由体積モデルによると、無定形高分子の場合 $D$ は(式 2.44)から自由体積分率(自由体積が高分子全体に占める割合) $v_f$ と次のように関係付けられる。

$$D = RTA_0 \exp\left(\frac{-B_0}{v_f}\right) \quad (\text{式 5.6})$$

ここでRは気体定数、Tは絶対温度、 $A_g$ 、 $B_g$ はパラメータである。これを變形するとTgにおいて、

$$\frac{D(T_g)}{T_g} = A \exp\left(\frac{-B}{v_f}\right) \quad (\text{式 5.7})$$

$v_f$ はここでは次式となる。

$$\frac{1}{v_f} = \frac{V_{sp}(T_g)}{V_{sp}(T_g) - V_{sp}(0)} \quad (\text{式 5.8})$$

各高分子のTgにおける $1/v_f$ と $D(T_g)/T_g$ との関係をNe, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>について図 5.42 に示した。本章で用いた芳香環を含む高分子間、PVB(PVB-98とPVB-80)とPVMb(PVo-MeB, PVm-MeB, PVP-MeB)、には比較的良い相関性が見られた。PVCH, PVAc からも同様の傾向はうかがえたが、上の相関関係からは外れている。芳香環同士の相互作用の有無が気体の拡散性に影響するのではないかと推測されるが、明らかではない。今後更に幾つかの高分子について検討する必要がある。図 5.42での芳香環を有するポリカルボン酸ビニル間における関係式のパラメータ、(式 5.7)のAとB、および相関係数を四種類の気体について表 5.13にまとめた。各気体については比較的良い相関が見られるが、気体間のAおよびBについては明らかな関係は現在見出されない。尚、図中のPVAcの結果は密度および膨張係数が文献<sup>44, 153-155</sup>により異なるため変化の幅を実線で示してある。

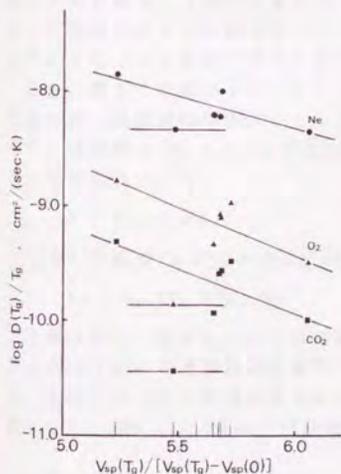


Figure 5.42 Diffusivity-free volume relationships for Ne, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> in several poly(vinyl esters) at their Tg.

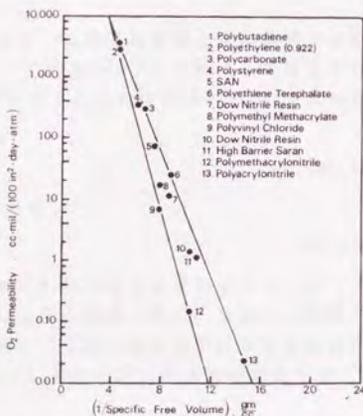


Figure 5.43 O<sub>2</sub> permeability vs.  $1/(\text{specific free volume})$  at 25°C.<sup>159</sup>

Table 5.13 Parameters for the Diffusivity-Free Volume Correlation (Eq. 5.7)

Method for estimating $v_f$	Gas	A [cm <sup>2</sup> /(s·deg)]	B	Corr. Coeff.
Bondi's	Ne	1.62x10 <sup>-5</sup>	0.589	0.878
	O <sub>2</sub>	3.92x10 <sup>-5</sup>	0.839	0.914
	Ar	6.09x10 <sup>-5</sup>	0.930	0.889
	CO <sub>2</sub>	6.06x10 <sup>-6</sup>	0.788	0.833
Sugden's	Ne	2.42x10 <sup>-6</sup>	0.350	0.871
	O <sub>2</sub>	2.62x10 <sup>-6</sup>	0.499	0.907
	Ar	3.00x10 <sup>-6</sup>	0.552	0.881
	CO <sub>2</sub>	4.61x10 <sup>-7</sup>	0.466	0.825

また、Sugden<sup>188)</sup>の方法に従って求めた $V_{f,0}$ についても検討を行ったところ、幾らか相関は低下するものの類似した結果が得られた。そのパラメータと相関係数も表 5.13に合せて示した。

$V_{f,0}$ としてはディラトメータの結果から、ゴム状態における温度-比容関係を絶対零度まで外挿した値を用いることも可能であるが、上の二つの関係のような相関性は見出されなかった。T<sub>g</sub>以上で得られた温度-比容関係を直線的に外挿することに問題が在ると思われる。

最近、数多くの高分子についてある温度の気体透過係数と自由体積の逆数との間に良い直線関係の成立つことがLee<sup>189)</sup>やMaeda<sup>190)</sup>らによって報告された。即ち、経験的に(式 2.41)と類似の次式がある温度におけるPについて成り立つことが示されている。

$$P = A \exp(-B/V_f) \quad (\text{式 5.9})$$

ここで $V_f$ は温度Tにおける比自由体積であり、

$$V_f = V_{f,0}(T) - V_{f,0}(0) \quad (\text{式 5.10})$$

で定義される。解釈において自由体積モデル的な観点に立ちながら、ガラス状態の高分子中への透過係数に適用している点に問題が残る。しかし、相関が高く、高分子中への気体透過性の評価においては実用的な目安になると思われる。例として、図5.43にはLee<sup>189)</sup>の報告しているO<sub>2</sub>と比自由体積の関係を示した。

### 5.5.3 溶解性

ある高分子中への種々の気体の溶解性については、これまで多くの研究者によって調べられ、幾つもの関係が報告されている<sup>23, 54, 59, 64, 66, 119)</sup>。しか

し、ある気体の種々の高分子中への溶解性についての研究はほとんど見られない。そこで、本章において測定したポリカルボン酸ビニル中へのNe, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>の溶解度係数と各高分子の物性との間の関係について検討した。

一般に、気体の高分子中への溶解性は気体と高分子との親和性により決まると考えられている。一方、二元吸着モデルに従うと、溶解気体の一部は未緩和体積表面への吸着にも起因する<sup>28)</sup>。これらのことから、各気体の溶解度と高分子の溶解度パラメータおよび比自由体積との関係を、ガラス状態とゴム状態において調べた。溶解度パラメータは気体と高分子との親和性の指標となるものと思われる。また、比自由体積は気体の拡散が可能な部分であることから、気体の溶解可能な部分とも考えられる。ガラス状態において、未緩和体積はこの比自由体積に含まれる。

図5.44は25°Cにおける溶解度係数と比自由体積の関係を示した。5.1.4あるいは5.3.2でも述べたように、構造の類似した各高分子の溶解度に大きな差がなく、測定結果も多くはないことからあまり明らかではないが、全体的に右上がりの傾向が見られる。即ち、比自由体積が大きい高分子中へ気体がより溶解しやすいことになり、理解できる結果である。これに対し、溶解度パラメータの間には相関性は見られなかった。

全ての高分子がゴム状態にある75°Cにおける溶解度係数についても同様に調べた。ゴム状態においては未緩和体積の存在しないことと気体の溶解度パラメータはいずれの高分子の値より小さい<sup>17)</sup>ことから、高分子の溶解度パラメータ

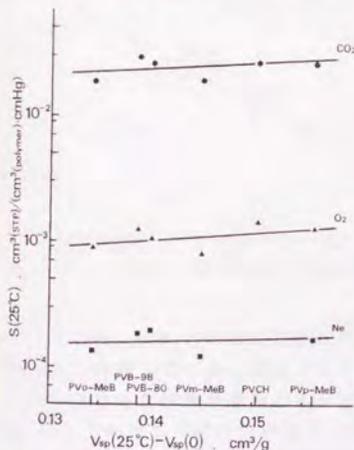


Figure 5.44 Solubility-free volume relationships for Ne, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> in several poly(vinyl esters) at 25°C.

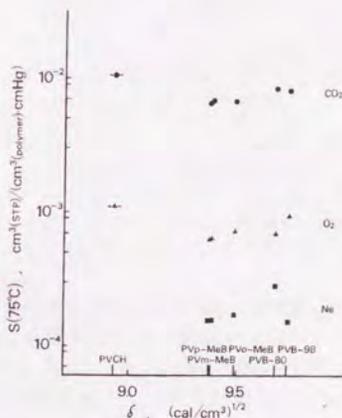


Figure 5.45 Solubility-solubility parameter  $\delta$  relationships for Ne, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> in several poly(vinyl esters) at 75°C.

タ<sup>152)</sup>と気体の溶解度との間に比較的単純な関係が期待された。しかし図5.45に示したように、現在のところこれらに相関が在るとは言えない。尚、PVCHの溶解度パラメータをSmallの方法に従って見積ると値に幅が生じるため、図5.44では実線で範囲を示している。75°Cにおける比自由体積との関係についても検討したが、ここでも良い相関は見出せなかった。今後、ゴム状態、ガラス状態いずれにおいても、高分子と溶解分子との親和性および高分子中の自由体積を共に考慮した関係を検討する必要がある。

#### 5.5.4 透過選択性

ポリカルボン酸ビニルにおける気体透過選択性を、 $O_2/N_2$ と $CO_2/CH_4$ について他のガラス状高分子<sup>16, 26, 31, 32, 37, 48, 143, 171)</sup>と比較検討した。 $O_2/N_2$ については25°Cの $O_2$ の透過性と透過選択性の結果を図5.46に、また $CO_2/CH_4$ については35°Cの結果を $CO_2$ の透過性に対して図5.47に示した。但し、各図中の直線はいずれも傾向を表すための任意なものである。

$O_2$ と $N_2$ との透過選択性は、ポリカルボン酸ビニルを含むほとんどの高分子が右下がりの一般的な傾向を示した。即ち、本研究において検討した高分子間では $O_2/N_2$ の選択性を向上させるために有用な化学構造的因子は見出せない。

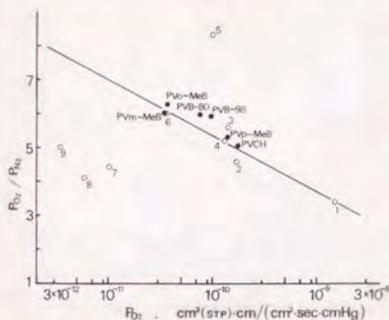


Figure 5.46 Dependence of ideal separation factor  $P(O_2)/P(N_2)$  at 25°C on the permeability coefficient for  $O_2$  in poly(vinyl esters) and several other glassy polymers.<sup>16, 26, 143)</sup>  
Key: 1. Ethylcellulose, 2. PC, 3. Poly(ethyl methacrylate), 4. PSUL, 5. Nitrocellulose, 6. PV Ac, 7. Poly(ethyl methacrylate), 8. PET (amorph.), 9. PET (40%cryst.).

一方、 $CO_2$ と $CH_4$ との透過選択性を比較した図5.47においては、各高分子の結果が広く分散している。検討できる高分子の数が多くなく結論はできないが、二つの異なった傾向が在るように思われる。即ち、図の上方にPSUL、PCあるいはPETなど高分子主鎖に芳香環を含む高分子が位置し、下方にポリカルボン酸ビニルとポリスチレン系の高分子が位置している。高分子主鎖に芳香環を含む高分子間の傾向と、下側の破線に示した主鎖がビニル基に由来するため芳香環を含まない高分子間の傾向とが異なるように思われる。主鎖に比較的高く、剛直な芳香環を含む高分子と柔軟なアルキル鎖からなる高分子とでは、ガラス

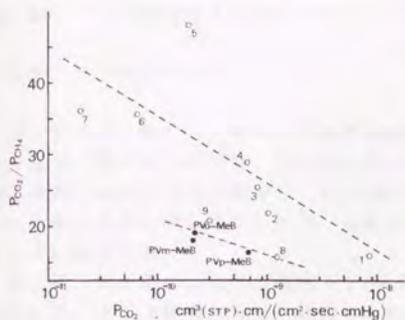


Figure 5.47 Dependence of ideal separation factor  $P(\text{CO}_2)/P(\text{CH}_4)$  at  $35^\circ\text{C}$  on the permeability coefficient for  $\text{CO}_2$  in poly(vinyl esters) and several other glassy polymers.<sup>26, 31, 32, 37, 48, 171)</sup>  
 1. PPO, 2. Polyarylate, 3. PC, 4. PET(amorph.), 5. PET(40%cryst.)  
 6. PSUL, 7. Polyetherimide, 8. PS, 9. Poly  $\alpha$ -methylstyrene.

状態における局所的な運動性の相違が原因になりうると考えている。また、次章でも述べるポリイミドや化学的に修飾されたポリスルホン系、ポリカーボネート系高分子が高い $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ の分離性能を有することが最近報告され、剛直な主鎖と適当な嵩高い側鎖とがその構造的な原因とされている。これらを合せると、主鎖の局所的な運動性の低いことが分離性能を高める一つの因子になっていることが予想される。しかし、前段落で述べたように $\text{O}_2/\text{N}_2$ においてはこのような差は見られない。透過気体の熱力学的な分子径(kinetic diameter)<sup>172)</sup>と呼ばれる尺度においては、 $\text{CO}_2$ (3.3 Å)と $\text{CH}_4$ (3.8 Å)の差は $\text{O}_2$ (3.46 Å)と $\text{N}_2$ (3.64 Å)の差より大きくなるが、Lennard-Jonesの直径<sup>148)</sup>ではこれが逆転する( $\text{CO}_2$ (3.897 Å),  $\text{CH}_4$ (3.796 Å),  $\text{O}_2$ (3.541 Å),  $\text{N}_2$ (3.749 Å))。分離性能を決定する因子は今後の大きな検討課題である。

### 5. 5. 5 まとめ

自由体積モデルに従って、ガラス転移温度における自由体積分率と拡散係数との定量的な関係をポリカルボン酸ビニルについて検討したところ、比較的良い相関が得られた。

気体の溶解性については比自由体積と溶解度パラメータについて検討した。その結果、ガラス状態においては比自由体積との間に相関が見られた。これに対し、ゴム状態の溶解度係数とは比自由体積と溶解度パラメータのいずれにおいても一定の傾向は見出せなかった。

気体透過選択性について、他の幾つかのガラス状高分子と合わせて検討した結果、 $\text{O}_2/\text{N}_2$ の選択性においては他の多くの高分子と同様の一般的な傾向が確認された。これに対し、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ の選択性では主鎖に芳香環を含む高分子とは異なった透過性と透過選択性の関係が示唆された。

## 第6節 ガラス状高分子におけるタイムラグ法

### 5. 6. 1 はじめに

ポリカルボン酸ビニル中への気体透過実験結果の解析にタイムラグ法を適用した場合の精度については、第3節において言及した。そこでは、気体取着実験と透過実験の結果の比較から、 $\bar{D}$ と $D_s$ や平衡取着量からの $S$ と $S_s$ が良く一致することを実験的に明らかにしたが、本節では未緩和体積を多く有するPETを用いて更に検討する。

第1節、第3節において、高圧下で $\text{CO}_2$ を取着することによりPVB、PVCHが可塑化され、ガラス状態からゴム状態へ変化することを述べた。Mizoguchiらは取着した $\text{CO}_2$ の高分子に対する可塑化能に着目し、熱的に不安定な状態にある結晶性高分子、例えば無定形のPET(a-PET)をこのような条件下に置けば、通常の結晶化温度より低い温度において結晶化させることができると考えた<sup>18,21</sup>。実際例えば35°C、50気圧の $\text{CO}_2$ 雰囲気下でa-PETから約27vol.%結晶化したPETが調製され、こうして得られたc-PETは非常に大きな未緩和体積を持つために非晶部分の密度が低下していることが明らかにされた<sup>18,22</sup>。二元取着モデルに従えば、c-PET中へ溶解した気体に占めるLangmuir吸着気体の割合は大きいと考えられる。従って、高真空タイムラグ法によるc-PET中への気体透過実験の結果を取着実験の結果と比較することにより、タイムラグ法の適用範囲を知ることができると考えた。本節で用いたc-PETは前述の条件(35°C、50気圧の $\text{CO}_2$ 雰囲気下)により結晶化させたPETで、Mizoguchiら<sup>18,22</sup>に従って $d^{25} (= 1.362 \text{ g/cm}^3)$ から求めた結晶化度は0.73であった。

### 5. 6. 2 二酸化炭素透過挙動

c-PET中への $\text{CO}_2$ の透過実験は低い温度から順に行い<sup>18,22</sup>、得られたPの温度依存性を図5.48に示した。多くの高分子において、Pの温度依存性は狭い温度範囲でArrheniusプロットにして直線となる。しかし、図5.48では15~65°Cにおいて温度軸に対して凹型となっている。35°Cの結果をこれまでに報告されたPET<sup>26, 172, 174</sup>)中への $\text{CO}_2$ のPと表5.14で比較した。c-PETの透過性は結晶を持つ種々のPETに比べて高いだけでなく、無定形試料の文献値<sup>26</sup>)よりも高くなっている。

透過実験の結果は、未緩和体積を多く有するc-PETの構造と、二元取着・二元輸送モデルを仮定することにより説明される。即ち、未緩和体積が多いためLangmuir吸着する $\text{CO}_2$ が多く、溶解度係数と共に透過性を高めていると考えられる。しかし、高圧下溶解した $\text{CO}_2$ とその脱着により強制的に生成された未緩和体積は、測定温度の上昇に伴い容易に減少する。このために、Pは通常の直線的な温度依存性以上に減少し、温度軸に対して凹型のArrheniusプロットが観察されたと考えられる。65°Cでの実験後に再度測定した35°Cの透過係数(図

中黒丸)は昇温前の値から大きく低下しており、この推論を支持する結果と思われる。それでもPの値は大きく、Michaelsらによる無定形試料<sup>26)</sup>の結果とはほぼ等しくなっている。

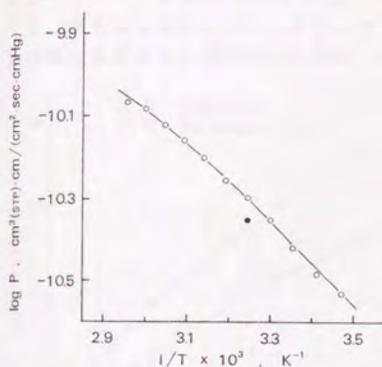


Figure 5.48 Arrhenius plot of the permeability coefficients for CO<sub>2</sub> in PET crystallized by sorption of CO<sub>2</sub>. Filled circle is the data after annealing at 65°C.

Table 5.14 Comparison of the Permeability Coefficients of CO<sub>2</sub> in PET at 35°C

Sample	P × 10 <sup>-11</sup> [cm <sup>3</sup> ·cm/(cm <sup>2</sup> ·sec·cmHg)]	α	Reference
Diafoil	5.17	0.73	This study
Diafoil*	4.45	0.73	This study
Mylar	4.35	1.0	26
Mylar	2.01	0.57	26
Kinmar	1.87	0.40	173
Diafoil	1.65	0.48	174

\*: After annealing at 65°C

### 5.6.3 低圧二酸化炭素取着挙動

c-PET中へのCO<sub>2</sub>の溶解度を決定することと熱処理による未緩和体積の変化を直接的に観察することを目的に、1気圧までの圧力範囲において取着実験を行った<sup>132)</sup>。取着実験は、透過実験と同様低い温度から順次65°Cまで昇温しながら行い、その後再度35°Cにおいて取着等温線を決定した。実験は各温度での測定前に減圧下で一晩試料を実験温度に保った後行った。また、各取着等温線の

測定は約一週間で終わったが、この測定期間に高分子の緩和に起因する吸着量の低下は観測されなかった。

65°Cでの熱処理前と後の35°Cの吸着等温線を図 5.49に示し、これらの二元吸着パラメータを表 5.15で文献値<sup>26, 34, 175)</sup>と比較してある。解析にあたっては、無定形の試料について報告されているCO<sub>2</sub>の溶解度<sup>160, 176)</sup>を参考にし、k<sub>D</sub>の値は温度のみに依存すると仮定した。

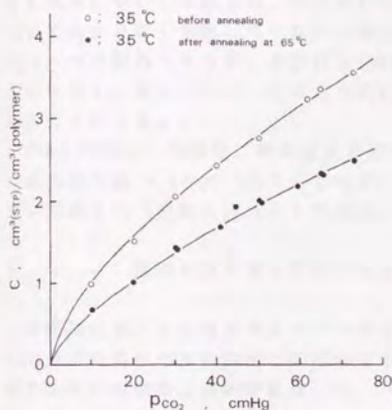


Figure 5.49 Comparison of the the solubilities for CO<sub>2</sub> at 35°C in PET crystallized by sorption of CO<sub>2</sub> before (○) and after (●) annealing at 65°C.

Table 5.15 Comparison of the Dual-mode Parameters\* of CO<sub>2</sub> in PET at 35°C

Sample	k <sub>D</sub>	C <sub>H</sub> '	b	K <sup>b</sup>	α	Reference
Diafoil	0.633	5.22	1.36	12.5	0.73	This study
Diafoil <sup>c</sup>	0.633	3.19	1.50	7.56	0.73	This study
Mylar	0.38	5.30	0.44	6.15	1.0	26
Mylar	0.23	4.20	0.45	8.20	0.57	26
Mylar	0.69	5.7	0.52	8.90	0.51	175
Kinmar	0.362	7.91	0.351	7.66	0.40	34

a: Units; k<sub>D</sub> = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·atm].

C<sub>H</sub>'; cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>(polymer), b; 1/atm.

b: K=C<sub>H</sub>'b/k<sub>D</sub>

c: After annealing at 65°C.

$k_n$ について文献値と比較すると、Michaelsら<sup>26)</sup>の値はやや低い、他の試料では無定形分率を考慮すると全般に良い一致が見られる。これに対し、Langmuir吸着量に関係する $C_n \cdot b$ の値は本実験の試料が最も大きく、c-PETが他の試料より高い透過係数を示す原因と考えられる。熱処理後には吸着量が低下し、これも透過実験の結果と良く対応している。尚、二元吸着パラメータからは本実験の試料の $b$ が大きく、試料と $CO_2$ との相互作用が他の試料より大きいことになる。しかし本節では、数値解析の結果として得られた $b$ の物理的意味についてあまり深く考察していない。測定圧力範囲の違いもパラメータを変化させる一つの要因となり得、本実験は1気圧までの範囲におけるパラメータであるのに対し、他のパラメータはより高圧力範囲まで測定を行った実験の結果であることによる。

PVBとPVCH中への低圧二酸化炭素吸着実験から得られた二元吸着パラメータは既に各々表 5.4と表 5.8に示したが、これらの高分子に比較してc-PETが非常に大きな $C_n \cdot b$ の値を持つことが分る。

#### 5. 6. 4 透過係数と遅れ時間の圧力依存性

未緩和体積を多く有する高分子気体の透過に係わる各係数は、Langmuir吸着した分子の寄与のために圧力依存性を示す。気体透過・吸着挙動のc-PETの $P$ と遅れ時間 $\theta$ の供給圧力依存性を、図 5.50に示した。 $P$ では約5%程度の、 $\theta$ で

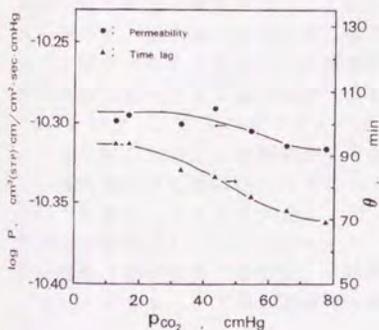


Figure 5.50 Pressure dependences of the permeability coefficients and the time lags for  $CO_2$  at  $35^\circ C$  in PET crystallized by sorption of  $CO_2$ .

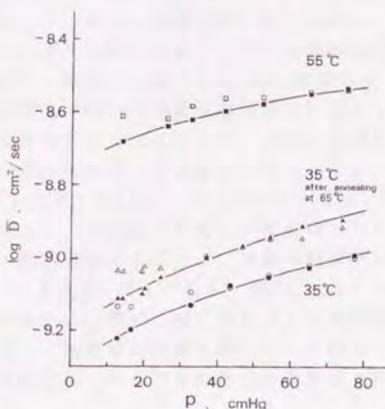


Figure 5.51 Comparison of the average ( $\bar{D}$ ) and the apparent ( $D_a$ ) diffusion coefficients for  $CO_2$  in PET crystallized by sorption of  $CO_2$ .

は約30%圧力依存性が観察された。このような系において拡散係数の圧力依存性は特に顕著であり、透過実験と独立した取着実験から得たある圧力における $\bar{P}$ と $\bar{S}$ から $\bar{D}$ を求め、これを代表値として用いるのが適当である。しかし、すべての輸送パラメータが同時に得られるタイムラグ法の利便性を考えると、 $\bar{D}$ と $D_s$ との差が大きくない系に対しては誤差を確認した上で、タイムラグ法を適用できることが望ましい。ポリカルボン酸ビニル中への $\text{CO}_2$ の透過実験においては、最大 $\bar{P}$ で約7%、 $\theta$ で約10%の圧力依存性が観察された。従って、c-PETについて検討することは、ポリカルボン酸ビニルの系におけるタイムラグ法の適用限界あるいは適用して求めた結果の精度を示唆すると思われる。

### 5. 6. 5 見かけの拡散係数と平均拡散係数

c-PET中への $\text{CO}_2$ の透過係数と平衡取着量から、(式 1.3)を用いて $\bar{D}$ が得られる。これと遅れ時間から求められる $D_s$ を35℃と55℃において図 5.51で比較した。全体的に $\bar{D}$ と $D_s$ は良く一致し、特に供給圧が30cmHg以上の場合 $\pm 5\%$ 程度の差に過ぎず、透過および取着実験の測定誤差範囲以内となる。この結果に基づき、圧力依存性を検討した実験以外の本節で用いた透過実験結果は、すべて供給圧力を30~60cmHgとして得た。また図 5.51から、熱処理された後には $\bar{D}$ と $D_s$ の差が減少し、この差がLangmuir吸着気体に依存することも確認される。

$\theta$ から計算される $D_s$ 、および(式 1.2)から得た $S_s$ の温度依存性を各々図 5.52と図 5.53に示した。どちらの図も温度の逆数に対して直線的でなく、温度軸に対して各々凸型と凹型の温度依存性となった。これは $\bar{P}$ の場合と同様に、未緩和体積の温度依存性が大きいためと考えて理解できる。まず、未緩和体積の減少は溶解度の減少となる。これに対し、拡散性においてはHenry溶解分子が変化せず、Langmuir吸着分子、即ち拡散性の低い分子の拡散分子中に占める割合が減少するため見かけ上の拡散係数は増加することになる。これらの変化が未緩和体積の大きな減少に伴う結果、温度軸に対して直線的でなくなる。

図 5.53には、二元取着パラメータから計算した $(k_0 + C_{\infty} b)/76$ を圧力零での $\bar{S}$ として比較してある。実験誤差を考慮すると、各温度とも良い一致が得られている。適当な圧力範囲に限りタイムラグ法を適用することで、平均の溶解度が正しく見積もられることが分る。従って、 $D_s$ も $\bar{D}$ と良く一致し、図 5.52はその温度依存性を表しているとみなすことができる。更に、図 5.53に示した熱処理後の結果(図中黒丸と黒四角)の比較から、熱処理の影響も良く $S_s$ に反映していることが分り、ここでも未緩和体積の変化が $S_s$ から知られることが確認された。

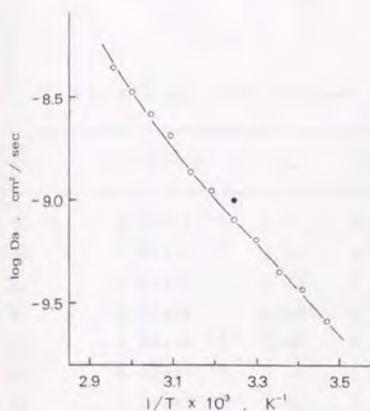


Figure 5.52 Arrhenius plot of the apparent diffusion coefficients for  $\text{CO}_2$  in PET crystallized by sorption of  $\text{CO}_2$ . Filled circle the data after annealing at  $65^\circ\text{C}$ .

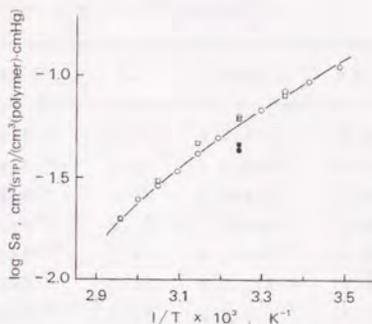


Figure 5.53 Van't Hoff plot of the apparent solubility ( $\circ, \bullet$ ) coefficients for  $\text{CO}_2$  in PET crystallized by sorption of  $\text{CO}_2$ .  $\square, \blacksquare$ :  $(k_D + C_M \cdot b)/76$  as the average solubility coefficients from the sorption measurements. Filled symbols are the data after annealing at  $65^\circ\text{C}$ .

### 5. 6. 6 まとめ

$T_g$ の比較的低いガラス状高分子中への気体輸送パラメータを、高真空タイムラグ法を適用して決定する場合の誤差について、未緩和体積を多く有するc-PE Tを用いて実験的に検討した。その結果、本章の実験に用いた低圧気体透過実験装置では、 $\text{CO}_2$ に対して供給圧力を30~60cmHgとした場合の $D_a$ 、 $S_a$ と取着実験を合せて得られる $\bar{D}$ 、 $\bar{S} [= (k_D + C_M \cdot b)/76]$ は良く一致し、タイムラグ法により拡散性、溶解性を評価できることが分った。 $\text{CO}_2$ 以外の $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 等の無機気体では、 $P$ や $D_a$ の圧力依存性は実験誤差の範囲以内で認められず、これらの気体については供給圧力によらず $D_a$ 、 $S_a$ が $\bar{D}$ 、 $\bar{S}$ とはほぼ一致すると考えられる。尚、1気圧以下の圧力範囲で、これらの気体の溶解度を正確に決定することは取着実験においても困難である。以上の結果から、本章の多く透過実験では $\text{CO}_2$ は30~50cmHgの供給圧力で、他の気体は10~40cmHgの供給圧力で行った。

輸送パラメーター一覧

Table I (a) Gas Transport Parameters\* in PVB below T<sub>g</sub>

Gas	P(25°C)	E <sub>p</sub>	D(25°C)	E <sub>d</sub>	S(25°C)	ΔH <sub>s</sub>
He	8.82x10 <sup>-10</sup>	3.71	6.24x10 <sup>-6</sup>	4.03	1.41x10 <sup>-4</sup>	-0.32
Ne	2.02x10 <sup>-10</sup>	4.03	1.09x10 <sup>-6</sup>	5.54	1.85x10 <sup>-4</sup>	-1.51
Ar	4.63x10 <sup>-11</sup>	5.13	3.22x10 <sup>-6</sup>	7.55	1.44x10 <sup>-3</sup>	-2.42
Kr	2.54x10 <sup>-11</sup>	5.45	6.07x10 <sup>-6</sup>	9.16	4.19x10 <sup>-3</sup>	-3.71
Xe	9.63x10 <sup>-12</sup>	6.82	6.33x10 <sup>-10</sup>	11.0	1.52x10 <sup>-2</sup>	-4.17
H <sub>2</sub>	8.87x10 <sup>-10</sup>	3.98	1.96x10 <sup>-6</sup>	5.22	4.52x10 <sup>-4</sup>	-1.24
O <sub>2</sub>	9.69x10 <sup>-11</sup>	3.98	7.84x10 <sup>-6</sup>	6.00	1.24x10 <sup>-3</sup>	-2.02
N <sub>2</sub>	1.64x10 <sup>-11</sup>	5.36	2.61x10 <sup>-6</sup>	7.87	6.27x10 <sup>-4</sup>	-2.52
CO <sub>2</sub>	5.59x10 <sup>-10</sup>	2.29	1.92x10 <sup>-6</sup>	7.87	2.91x10 <sup>-2</sup>	-5.59

\*: Units: P = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D = cm<sup>2</sup>/sec,  
S = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>d</sub>, ΔH<sub>s</sub> = kcal/mol

Table I (b) Gas Transport Parameters\* in PVB above T<sub>g</sub>

Gas	P <sub>0</sub>	E <sub>p</sub>	D <sub>0</sub>	E <sub>d</sub>	S <sub>0</sub>	ΔH <sub>s</sub>
He	6.10x10 <sup>-6</sup>	6.96	4.12x10 <sup>-2</sup>	5.36	1.48x10 <sup>-3</sup>	1.60
Ne	1.01x10 <sup>-4</sup>	8.24	8.60x10 <sup>-2</sup>	6.82	1.17x10 <sup>-3</sup>	1.42
Ar	1.15x10 <sup>-4</sup>	9.16	1.13x10 <sup>-1</sup>	9.09	1.02x10 <sup>-3</sup>	0.07
Kr	3.42x10 <sup>-4</sup>	10.3	2.53	12.1	1.35x10 <sup>-4</sup>	-1.84
Xe	4.02x10 <sup>-4</sup>	13.9	1.51x10 <sup>-3</sup>	17.6	2.66x10 <sup>-5</sup>	-3.70
H <sub>2</sub>	3.34x10 <sup>-6</sup>	6.50	3.41x10 <sup>-2</sup>	5.86	9.80x10 <sup>-4</sup>	0.64
O <sub>2</sub>	3.68x10 <sup>-4</sup>	9.61	1.35x10 <sup>-2</sup>	7.28	2.72x10 <sup>-2</sup>	2.34
N <sub>2</sub>	1.68x10 <sup>-4</sup>	10.1	1.19	10.8	1.42x10 <sup>-4</sup>	-0.69
CO <sub>2</sub>	9.79x10 <sup>-6</sup>	7.78	8.81x10 <sup>-1</sup>	10.8	1.11x10 <sup>-4</sup>	-2.98

\*: Units: P<sub>0</sub> = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D<sub>0</sub> = cm<sup>2</sup>/sec,  
S<sub>0</sub> = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>d</sub>, ΔH<sub>s</sub> = kcal/mol

Table II (a) Gas Transport Parameters\* in PVB-80 below T<sub>g</sub>

Gas	P(25°C)	E <sub>p</sub>	D(25°C)	E <sub>d</sub>	S(25°C)	ΔH <sub>s</sub>
He	8.76x10 <sup>-10</sup>	4.44	6.30x10 <sup>-6</sup>	3.37	1.39x10 <sup>-4</sup>	1.07
Ne	1.89x10 <sup>-10</sup>	4.48	9.61x10 <sup>-7</sup>	3.87	1.96x10 <sup>-4</sup>	0.61
Ar	3.47x10 <sup>-11</sup>	5.58	2.67x10 <sup>-8</sup>	8.23	1.30x10 <sup>-3</sup>	-2.65
Kr	2.00x10 <sup>-11</sup>	5.69	4.99x10 <sup>-9</sup>	9.70	4.00x10 <sup>-3</sup>	-4.01
Xe	7.40x10 <sup>-12</sup>	6.44	4.47x10 <sup>-10</sup>	11.5	1.66x10 <sup>-2</sup>	-5.10
H <sub>2</sub>	8.80x10 <sup>-10</sup>	4.45	2.30x10 <sup>-6</sup>	4.80	3.83x10 <sup>-4</sup>	-0.35
O <sub>2</sub>	7.58x10 <sup>-11</sup>	4.71	7.22x10 <sup>-8</sup>	7.00	1.05x10 <sup>-3</sup>	-2.77
N <sub>2</sub>	1.27x10 <sup>-11</sup>	5.73	2.00x10 <sup>-8</sup>	8.50	6.33x10 <sup>-4</sup>	-2.29
CO <sub>2</sub>	3.85x10 <sup>-10</sup>	3.32	1.48x10 <sup>-8</sup>	8.74	2.60x10 <sup>-2</sup>	-5.42

\*: Units; P = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D = cm<sup>2</sup>/sec,  
S = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>d</sub>, ΔH<sub>s</sub> = kcal/mol

Table II (b) Gas Transport Parameters\* in PVB-80 above T<sub>g</sub>

Gas	P <sub>0</sub>	E <sub>p</sub>	D <sub>0</sub>	E <sub>d</sub>	S <sub>0</sub>	ΔH <sub>s</sub>
He	1.29x10 <sup>-4</sup>	7.36	7.08x10 <sup>-3</sup>	4.23	1.82x10 <sup>-2</sup>	3.12
Ne	2.45x10 <sup>-4</sup>	8.79	7.08x10 <sup>-3</sup>	5.47	3.47x10 <sup>-2</sup>	3.33
Ar	8.51x10 <sup>-4</sup>	13.7	4.07x10 <sup>0</sup>	13.1	2.09x10 <sup>-3</sup>	0.63
Kr	2.04	16.2	4.68x10 <sup>2</sup>	15.7	4.37x10 <sup>-3</sup>	0.52
Xe	1.32x10 <sup>2</sup>	19.6	2.19x10 <sup>5</sup>	21.2	6.03x10 <sup>-4</sup>	-1.62
H <sub>2</sub>	1.00x10 <sup>-3</sup>	8.72	3.24x10 <sup>-1</sup>	7.29	3.09x10 <sup>-3</sup>	1.43
O <sub>2</sub>	8.32x10 <sup>-3</sup>	11.7	5.62	11.3	1.48x10 <sup>-3</sup>	0.43
N <sub>2</sub>	4.68x10 <sup>-2</sup>	13.9	3.31x10 <sup>0</sup>	13.0	1.41x10 <sup>-3</sup>	0.88
CO <sub>2</sub>	4.79x10 <sup>-2</sup>	12.0	1.70x10 <sup>2</sup>	14.4	2.82x10 <sup>-4</sup>	-2.35

\*: Units; P<sub>0</sub> = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D<sub>0</sub> = cm<sup>2</sup>/sec,  
S<sub>0</sub> = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>d</sub>, ΔH<sub>s</sub> = kcal/mol

Table III (a) Gas Transport Parameters\* in PVB-100 below T<sub>g</sub>

Gas	P(25°C)	E <sub>p</sub>	D(25°C)	E <sub>d</sub>	S(25°C)	ΔH <sub>s</sub>
He	9.60x10 <sup>-10</sup>	4.21	7.47x10 <sup>-6</sup>	3.80	1.29x10 <sup>-4</sup>	0.41
Ne	2.19x10 <sup>-10</sup>	4.72	1.32x10 <sup>-6</sup>	5.07	1.67x10 <sup>-4</sup>	-0.35
Ar	4.04x10 <sup>-11</sup>	6.09	3.39x10 <sup>-8</sup>	8.67	1.20x10 <sup>-3</sup>	-2.59
H <sub>2</sub>	9.79x10 <sup>-10</sup>	4.17	2.38x10 <sup>-6</sup>	5.18	4.10x10 <sup>-4</sup>	-1.00
O <sub>2</sub>	1.04x10 <sup>-10</sup>	4.16	8.88x10 <sup>-8</sup>	7.01	1.17x10 <sup>-3</sup>	-2.85
N <sub>2</sub>	1.63x10 <sup>-11</sup>	5.66	2.83x10 <sup>-8</sup>	8.45	5.76x10 <sup>-4</sup>	-2.79
CO <sub>2</sub>	5.52x10 <sup>-10</sup>	2.36	2.15x10 <sup>-8</sup>	8.13	2.58x10 <sup>-2</sup>	-5.78

\*: Units; P = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D = cm<sup>2</sup>/sec.

S = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>d</sub>, ΔH<sub>s</sub> = kcal/mol

Table III (b) Gas Transport Parameters\* in PVB-100 above T<sub>g</sub>

Gas	P <sub>0</sub>	E <sub>p</sub>	D <sub>0</sub>	E <sub>d</sub>	S <sub>0</sub>	ΔH <sub>s</sub>
He	1.41x10 <sup>-4</sup>	7.45	1.42x10 <sup>-2</sup>	4.56	9.78x10 <sup>-3</sup>	2.87
Ne	5.15x10 <sup>-4</sup>	9.26	2.04x10 <sup>-1</sup>	7.39	2.53x10 <sup>-3</sup>	1.87
Ar	5.53x10 <sup>-2</sup>	13.4	5.98x10	13.2	8.34x10 <sup>-4</sup>	0.10
H <sub>2</sub>	8.83x10 <sup>-4</sup>	8.68	1.99x10 <sup>-2</sup>	7.80	1.48x10 <sup>-3</sup>	0.88
O <sub>2</sub>	1.83x10 <sup>-3</sup>	10.7	6.12	11.3	2.99x10 <sup>-4</sup>	-0.57
N <sub>2</sub>	8.59x10 <sup>-3</sup>	12.7	1.08x10	12.1	7.95x10 <sup>-4</sup>	0.59
CO <sub>2</sub>	2.50x10 <sup>-2</sup>	11.6	2.65x10 <sup>-2</sup>	14.6	7.59x10 <sup>-5</sup>	-2.99

\*: Units; P<sub>0</sub> = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D<sub>0</sub> = cm<sup>2</sup>/sec.

S<sub>0</sub> = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>d</sub>, ΔH<sub>s</sub> = kcal/mol

Table IV (a) Gas Transport Parameters\* in PVB-88 below T<sub>g</sub>

Gas	P(25°C)	E <sub>p</sub>	D(25°C)	E <sub>d</sub>	S(25°C)	ΔH.
He	8.21x10 <sup>-10</sup>	4.35	5.79x10 <sup>-6</sup>	3.50	1.42x10 <sup>-4</sup>	0.84
Ne	1.82x10 <sup>-10</sup>	4.72	1.06x10 <sup>-6</sup>	4.76	1.72x10 <sup>-4</sup>	-0.04
Ar	3.58x10 <sup>-11</sup>	5.96	2.95x10 <sup>-8</sup>	8.27	1.21x10 <sup>-3</sup>	-2.31
H <sub>2</sub>	7.80x10 <sup>-10</sup>	4.46	1.93x10 <sup>-6</sup>	4.92	4.05x10 <sup>-4</sup>	-0.46
O <sub>2</sub>	7.60x10 <sup>-11</sup>	4.98	6.79x10 <sup>-8</sup>	7.42	1.12x10 <sup>-3</sup>	-2.44
N <sub>2</sub>	1.24x10 <sup>-11</sup>	6.71	2.35x10 <sup>-8</sup>	8.57	5.27x10 <sup>-4</sup>	-1.86
CO <sub>2</sub>	3.82x10 <sup>-10</sup>	3.84	1.52x10 <sup>-8</sup>	8.51	2.52x10 <sup>-2</sup>	-4.67

\*: Units: P = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D = cm<sup>2</sup>/sec,

S = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>d</sub>, ΔH. = kcal/mol

Table IV (b) Gas Transport Parameters\* in PVB-88 above T<sub>g</sub>

Gas	P <sub>0</sub>	E <sub>p</sub>	D <sub>0</sub>	E <sub>d</sub>	S <sub>0</sub>	ΔH.
He	1.70x10 <sup>-4</sup>	7.59	5.75x10 <sup>-3</sup>	4.14	2.95x10 <sup>-2</sup>	3.45
Ne	3.24x10 <sup>-4</sup>	8.95	5.75x10 <sup>-2</sup>	6.67	5.62x10 <sup>-3</sup>	2.28
Ar	6.76x10 <sup>-2</sup>	13.4	2.09x10	12.5	3.24x10 <sup>-3</sup>	0.92
H <sub>2</sub>	8.32x10 <sup>-4</sup>	8.65	3.98x10 <sup>-1</sup>	7.55	2.09x10 <sup>-3</sup>	1.10
O <sub>2</sub>	1.41x10 <sup>-2</sup>	12.0	1.32x10	11.8	1.07x10 <sup>-3</sup>	0.23
N <sub>2</sub>	4.90x10 <sup>-2</sup>	13.9	1.07x10	12.2	4.57x10 <sup>-3</sup>	1.72
CO <sub>2</sub>	1.86x10 <sup>-2</sup>	11.3	4.17x10	13.5	4.47x10 <sup>-4</sup>	-2.16

\*: Units: P<sub>0</sub> = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D<sub>0</sub> = cm<sup>2</sup>/sec,

S<sub>0</sub> = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>d</sub>, ΔH. = kcal/mol

Table V (a) Gas Transport Parameters\* in PVCH below T<sub>g</sub>

Gas	P(25°C)	E <sub>p</sub>	D(25°C)	E <sub>d</sub>	S(25°C)	ΔH <sub>s</sub>
He	1.30x10 <sup>-9</sup>	4.38	7.36x10 <sup>-6</sup>	3.89	1.78x10 <sup>-4</sup>	0.06
Ar	1.14x10 <sup>-10</sup>	5.63	6.76x10 <sup>-8</sup>	8.27	1.68x10 <sup>-3</sup>	-2.66
O <sub>2</sub>	1.74x10 <sup>-10</sup>	4.59	1.23x10 <sup>-7</sup>	7.39	1.43x10 <sup>-3</sup>	-2.79
N <sub>2</sub>	3.44x10 <sup>-11</sup>	6.04	4.25x10 <sup>-8</sup>	8.50	8.09x10 <sup>-4</sup>	-2.66
CO <sub>2</sub>	6.77x10 <sup>-10</sup>	3.63	2.57x10 <sup>-8</sup>	8.96	2.66x10 <sup>-2</sup>	-5.33

\*: Units: P = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D = cm<sup>2</sup>/sec.

S = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>d</sub>, ΔH<sub>s</sub> = kcal/mol

Table V (b) Gas Transport Parameters\* in PVCH above T<sub>g</sub>

Gas	P <sub>0</sub>	E <sub>p</sub>	D <sub>0</sub>	E <sub>d</sub>	S <sub>0</sub>	ΔH <sub>s</sub>
He	7.29x10 <sup>-5</sup>	6.61	8.20x10 <sup>-2</sup>	5.66	1.05x10 <sup>-3</sup>	1.06
Ar	2.69x10 <sup>-3</sup>	10.4	2.42	10.4	1.24x10 <sup>-3</sup>	-0.003
O <sub>2</sub>	9.68x10 <sup>-4</sup>	9.49	1.38	9.81	9.89x10 <sup>-4</sup>	-0.08
N <sub>2</sub>	8.05x10 <sup>-3</sup>	11.8	5.06	11.2	1.23x10 <sup>-3</sup>	0.43
CO <sub>2</sub>	8.91x10 <sup>-4</sup>	8.62	4.97	11.4	1.83x10 <sup>-4</sup>	-2.80

\*: Units: P<sub>0</sub> = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D<sub>0</sub> = cm<sup>2</sup>/sec.

S<sub>0</sub> = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>d</sub>, ΔH<sub>s</sub> = kcal/mol

Table VI (a) Gas Transport Parameters\* in PVP-MeB below T<sub>g</sub>

Gas	P(25°C)	E <sub>p</sub>	D(25°C)	E <sub>d</sub>	S(25°C)	ΔH <sub>s</sub>
He	1.20x10 <sup>-9</sup>	3.68	1.08x10 <sup>-6</sup>	4.00	1.11x10 <sup>-4</sup>	-0.32
Ne	2.67x10 <sup>-10</sup>	4.14	1.59x10 <sup>-6</sup>	4.61	1.68x10 <sup>-4</sup>	-0.48
Ar	6.57x10 <sup>-11</sup>	4.82	4.89x10 <sup>-8</sup>	7.52	1.34x10 <sup>-3</sup>	-2.69
Kr	3.40x10 <sup>-11</sup>	5.21	7.34x10 <sup>-9</sup>	9.32	4.63x10 <sup>-3</sup>	-4.11
O <sub>2</sub>	1.40x10 <sup>-10</sup>	3.73	1.10x10 <sup>-7</sup>	6.77	1.27x10 <sup>-3</sup>	-3.04
N <sub>2</sub>	2.64x10 <sup>-11</sup>	4.57	3.73x10 <sup>-8</sup>	7.95	7.07x10 <sup>-4</sup>	-3.37
CO <sub>2</sub>	5.96x10 <sup>-10</sup>	2.22	2.28x10 <sup>-8</sup>	8.42	2.62x10 <sup>-2</sup>	-6.20
CH <sub>4</sub>	3.15x10 <sup>-11</sup>	5.16	8.56x10 <sup>-9</sup>	9.74	3.68x10 <sup>-3</sup>	-4.58

\*: Units; P = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D = cm<sup>2</sup>/sec,  
S = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>d</sub>, ΔH<sub>s</sub> = kcal/mol

Table VI (b) Gas Transport Parameters\* in PVP-MeB above T<sub>g</sub>

Gas	P <sub>0</sub>	E <sub>p</sub>	D <sub>0</sub>	E <sub>d</sub>	S <sub>0</sub>	ΔH <sub>s</sub>
He	8.71x10 <sup>-5</sup>	7.11	1.29	7.50	6.73x10 <sup>-5</sup>	-0.39
Ne	3.05x10 <sup>-4</sup>	8.92	4.40x10 <sup>-2</sup>	6.30	6.93x10 <sup>-3</sup>	2.63
Ar	2.44x10 <sup>-2</sup>	12.8	1.86x10	12.4	1.31x10 <sup>-3</sup>	0.43
Kr	3.77x10 <sup>-1</sup>	15.1	1.05x10 <sup>3</sup>	16.2	3.60x10 <sup>-4</sup>	-1.14
O <sub>2</sub>	4.34x10 <sup>-3</sup>	11.2	3.45	10.8	1.26x10 <sup>-3</sup>	0.49
N <sub>2</sub>	2.07x10 <sup>-2</sup>	13.3	2.71x10 <sup>1</sup>	12.8	7.62x10 <sup>-4</sup>	0.54
CO <sub>2</sub>	1.19x10 <sup>-2</sup>	11.2	2.23x10 <sup>2</sup>	14.5	5.34x10 <sup>-5</sup>	-3.33
CH <sub>4</sub>	1.04	15.9	2.95x10 <sup>3</sup>	16.8	3.52x10 <sup>-4</sup>	-0.93

\*: Units; P<sub>0</sub> = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D<sub>0</sub> = cm<sup>2</sup>/sec,  
S<sub>0</sub> = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>d</sub>, ΔH<sub>s</sub> = kcal/mol

Table VII (a) Gas Transport Parameters\* in PVo-MeB below T<sub>g</sub>

Gas	P(25°C)	E <sub>p</sub>	D(25°C)	E <sub>d</sub>	S(25°C)	ΔH <sub>s</sub>
He	5.47x10 <sup>-10</sup>	4.67	5.80x10 <sup>-6</sup>	4.21	9.28x10 <sup>-6</sup>	0.46
Ne	1.02x10 <sup>-10</sup>	5.15	7.68x10 <sup>-6</sup>	5.58	1.33x10 <sup>-4</sup>	-0.43
Ar	1.63x10 <sup>-11</sup>	6.86	1.59x10 <sup>-8</sup>	9.76	1.03x10 <sup>-3</sup>	-2.90
Kr	8.98x10 <sup>-12</sup>	7.24	2.80x10 <sup>-9</sup>	11.5	3.21x10 <sup>-3</sup>	-4.23
O <sub>2</sub>	3.47x10 <sup>-11</sup>	5.53	3.93x10 <sup>-8</sup>	8.14	8.84x10 <sup>-4</sup>	-2.61
N <sub>2</sub>	5.76x10 <sup>-12</sup>	7.27	1.24x10 <sup>-8</sup>	10.0	4.64x10 <sup>-4</sup>	-2.77
CO <sub>2</sub>	1.86x10 <sup>-10</sup>	3.32	9.86x10 <sup>-9</sup>	10.0	1.88x10 <sup>-2</sup>	-6.70
CH <sub>4</sub>	7.92x10 <sup>-12</sup>	6.86	3.25x10 <sup>-9</sup>	11.7	2.44x10 <sup>-3</sup>	-4.86

\*: Units: P = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D = cm<sup>2</sup>/sec.

S = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>d</sub>, ΔH<sub>s</sub> = kcal/mol

Table VII (b) Gas Transport Parameters\* in PVo-MeB above T<sub>g</sub>

Gas	P <sub>0</sub>	E <sub>p</sub>	D <sub>0</sub>	E <sub>d</sub>	S <sub>0</sub>	ΔH <sub>s</sub>
He	2.38x10 <sup>-4</sup>	7.90	7.07x10 <sup>-2</sup>	5.65	3.36x10 <sup>-3</sup>	2.25
Ne	2.22x10 <sup>-3</sup>	10.3	6.05x10 <sup>-1</sup>	8.21	3.67x10 <sup>-3</sup>	2.12
Ar	1.49	15.5	1.20x10 <sup>0</sup>	15.25	1.24x10 <sup>-3</sup>	0.33
Kr	2.71x10 <sup>1</sup>	17.6	2.89x10 <sup>4</sup>	18.1	9.39x10 <sup>-4</sup>	-0.50
O <sub>2</sub>	1.76x10 <sup>-1</sup>	13.7	1.57x10 <sup>2</sup>	13.4	1.12x10 <sup>-3</sup>	0.32
N <sub>2</sub>	1.51	16.1	1.03x10 <sup>-3</sup>	15.2	1.46x10 <sup>-3</sup>	0.92
CO <sub>2</sub>	3.93x10 <sup>-1</sup>	13.3	2.03x10 <sup>3</sup>	15.8	1.94x10 <sup>-4</sup>	-2.46
CH <sub>4</sub>	1.96x10 <sup>1</sup>	17.5	3.70x10 <sup>4</sup>	18.2	5.30x10 <sup>-4</sup>	-0.67

\*: Units: P<sub>0</sub> = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D<sub>0</sub> = cm<sup>2</sup>/sec.

S<sub>0</sub> = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>d</sub>, ΔH<sub>s</sub> = kcal/mol

Table VII (a) Gas Transport Parameters\* in PVm-MeB below T<sub>g</sub>

Gas	P(25°C)	E <sub>p</sub>	D(25°C)	E <sub>d</sub>	S(25°C)	ΔH <sub>s</sub>
He	6.47x10 <sup>-10</sup>	4.39	7.98x10 <sup>-6</sup>	4.08	8.12x10 <sup>-6</sup>	0.31
Ne	1.17x10 <sup>-10</sup>	5.11	3.69x10 <sup>-6</sup>	5.51	1.21x10 <sup>-4</sup>	-0.40
Ar	1.62x10 <sup>-11</sup>	6.45	1.75x10 <sup>-8</sup>	9.33	9.23x10 <sup>-4</sup>	-2.88
Kr	8.18x10 <sup>-12</sup>	7.53	2.77x10 <sup>-9</sup>	11.2	2.95x10 <sup>-3</sup>	-3.65
O <sub>2</sub>	3.68x10 <sup>-11</sup>	5.46	4.64x10 <sup>-8</sup>	8.02	7.93x10 <sup>-4</sup>	-2.56
N <sub>2</sub>	5.83x10 <sup>-12</sup>	7.41	1.44x10 <sup>-8</sup>	9.07	4.06x10 <sup>-4</sup>	-1.66
CO <sub>2</sub>	1.74x10 <sup>-10</sup>	3.73	8.99x10 <sup>-9</sup>	9.98	1.93x10 <sup>-2</sup>	-6.26
CH <sub>4</sub>	8.06x10 <sup>-12</sup>	6.97	3.59x10 <sup>-9</sup>	11.3	2.24x10 <sup>-3</sup>	-4.29

\*: Units; P = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D = cm<sup>2</sup>/sec.  
 S = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>d</sub>, ΔH<sub>s</sub> = kcal/mol

Table VII (b) Gas Transport Parameters\* in PVm-MeB above T<sub>g</sub>

Gas	P <sub>0</sub>	E <sub>p</sub>	D <sub>0</sub>	E <sub>d</sub>	S <sub>0</sub>	ΔH <sub>s</sub>
He	2.63x10 <sup>-4</sup>	7.90	4.22x10 <sup>-2</sup>	5.17	6.22x10 <sup>-3</sup>	2.73
Ne	1.43x10 <sup>-3</sup>	10.0	4.64x10 <sup>-1</sup>	7.93	3.08x10 <sup>-3</sup>	2.07
Ar	5.04x10 <sup>-1</sup>	14.8	4.49x10 <sup>2</sup>	14.5	1.12x10 <sup>-3</sup>	0.31
Kr	7.03	16.9	8.45x10 <sup>3</sup>	17.4	8.32x10 <sup>-4</sup>	-0.54
O <sub>2</sub>	4.36x10 <sup>-2</sup>	12.8	3.20x10 <sup>1</sup>	12.3	1.36x10 <sup>-3</sup>	0.53
N <sub>2</sub>	5.65x10 <sup>-1</sup>	15.5	5.39x10 <sup>2</sup>	14.8	1.05x10 <sup>-3</sup>	0.77
CO <sub>2</sub>	1.25x10 <sup>-1</sup>	12.6	6.88x10 <sup>2</sup>	15.2	1.81x10 <sup>-4</sup>	-2.51
CH <sub>4</sub>	4.87	16.7	7.77x10 <sup>3</sup>	17.2	6.26x10 <sup>-4</sup>	-0.52

\*: Units; P<sub>0</sub> = cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), D<sub>0</sub> = cm<sup>2</sup>/sec.  
 S<sub>0</sub> = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·cmHg], E<sub>p</sub>, E<sub>d</sub>, ΔH<sub>s</sub> = kcal/mol

## 6.1 はじめに

現在、高分子気体分離膜の一部分あるいはほとんど全てが、CA, PSUL等Tgの高いガラス状高分子から構成されている。その大きな理由は、ゴム状高分子に比べて力学的な強度に優れていることである。同時に、一般的にガラス状高分子の方が気体分離性が高く、経済的に有利なことも一つの要因である<sup>3, 4)</sup>。低い気体透過性は、温度や供給圧力、透過面積等の操作条件で補なわれる。

最近、気体分離用高分子素材としてポリイミドが注目されている。Tgが高く耐熱性、耐久性あるいは耐薬品性に優れていることに加え、ガラス状高分子としては気体透過性が高く、とりわけCO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>の分離性能が良いことが理由である。これまで発表された幾つかの論文<sup>5-8)</sup>において、ポリイミドの気体透過性と分離性が報告されてきたが、透過挙動を拡散性と溶解性に分離しての詳しい検討はされていない。ここでは、ポリイミド中への気体透過および収着挙動を7~10気圧の比較的高い供給圧力下測定し、これまでに報告されているガラス状高分子や他のポリイミドの結果と比較することによって、気体透過性・分離性とポリイミドの化学構造との関係を考察した。

## 6.2 気体透過挙動

各高分子の構造、Tg、 $d^*$ および高分子差間距離の指標とされる $d$ -幅( $d'$ -spacing)は表3.3にまとめてある。気体透過実験は、二種類の含フッ素ポリイミド、6FDA-CDAと6FDA-4,4'-p-APPSについて、35°CでCO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>の四種類の気体を用いて行った。含フッ素ポリイミドはフッ素原子を含まないポリイミドより製膜性に優れていることが知られていたので、これらのポリイミドを用いた。しかし、アミン部分が $m$ -APPSの6FDA-4,4'- $m$ -APPSとPMDA-4,4'- $m$ -APPSの膜は、フッ素原子の有無にかかわらず韌性に欠けるため気体透過性は測定できず、収着実験のみを行った。

図6.1に、6FDA-CDA中への各気体のPの圧力依存性を約7気圧(100psi)までの圧力範囲で示した。但し、横軸は膜の両側の圧力差であり、『実験方法』で述べたように低圧側の圧力がほぼ1気圧となっているために、横軸の圧力に約1気圧を足した圧力の気体を高圧側に供給している。6FDA-4,4'-p-APPSにおいても6FDA-CDAと同様にPは、



の順になる。O<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>のPは測定圧力範囲においてほぼ一定であるが、CO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>では低い圧力域においてPが大きくなる。同様の圧力依存性は幾つものガラス状高分子において観察され、二元収着・輸送モデルで説明されることが多いが(2.3.2参照)、これらのパラメータは6.3と6.4にまとめてある。また、こ

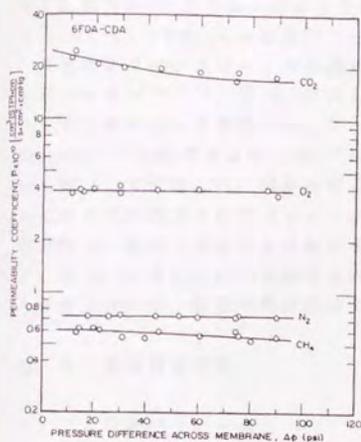


Figure 6.1 Permeability coefficients as a function of pressure difference across membrane for  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ , and  $\text{N}_2$  in 6FDA-CDA at  $35^\circ\text{C}$ .

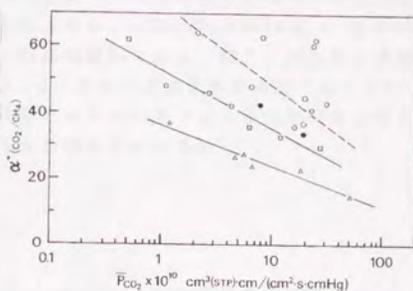


Figure 6.2 Dependence of ideal separation factor  $\alpha^*(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$  on the permeability coefficient for  $\text{CO}_2$  in polyimides at  $35^\circ\text{C}$ . ●: This study ○: 6FDA polyimide<sup>50, 51, 178</sup>, □: PMDA polyimides,<sup>49, 51</sup>, △: other polymers<sup>50</sup>.

Table 6.1 Permeability, Diffusion, and Solubility Coefficients<sup>a</sup> for  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  in 6FDA-4,4'-p-APPS and 6FDA-CDA at  $35^\circ\text{C}$ <sup>b</sup>

Polymer	$P(\text{CO}_2)$	$\frac{P(\text{CO}_2)}{P(\text{CH}_4)}$	$\bar{S}(\text{CO}_2)$	$\frac{\bar{S}(\text{CO}_2)}{\bar{S}(\text{CH}_4)}$	$\bar{D}(\text{CO}_2)$	$\frac{\bar{D}(\text{CO}_2)}{\bar{D}(\text{CH}_4)}$
6FDA-4,4'-p-APPS	7.80	42.4	3.33	4.32	178.0	9.8
6FDA-CDA	16.85	31.2	3.10	4.08	413.1	7.6

a: Units;  $P = \times 10^{10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ .

$\bar{S} = \text{cm}^3(\text{STP}) / [\text{cm}^3(\text{polymer}) \cdot \text{atm}]$ ,  $\bar{D} = \times 10^{10} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ .

b: At 6.8 atm

でも $N_2$ の方が $CH_4$ より高い透過性を示す「逆選択性」<sup>177)</sup>が観察された。これについては6.3でKimらの結果<sup>177)</sup>と比較して検討する。

前述のように、ポリイミドは透過選択性、特に $CO_2$ と $CH_4$ の高い選択性が注目されているが<sup>49-51)</sup>、表6.1に示したように6FDA-CDAと6FDA-4,4'-p-APPSにおいても比較的良い性能を示す。これらの性能を、Korosら<sup>49, 50)</sup>、Sternら<sup>51)</sup>、Okamoto<sup>178)</sup>の結果および文献<sup>50)</sup>に引用されている他の幾つかのガラス状高分子と図6.2で比較した。図から明らかなように、6FDA-CDAと6FDA-4,4'-p-APPSもこれまでに報告されたポリイミドと同様の傾向にある。即ち、同程度の透過性を持つ一般的な高分子と比較すると、1.5倍以上透過選択性が高くなっている。図6.2において6FDAを酸無水物成分とする6FDA系ポリイミドの結果はばらつきが大きい、製膜条件の差が大きな原因と思われる。

### 6.3 気体取着挙動

#### 1) 二元取着パラメータ

次に、四種類のポリイミド中への $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ の取着量を35°Cにおいて測定した。6FDA-4,4'-p-APPS、6FDA-4,4'-m-APPS、PMDA-4,4'-m-APPSの10気圧(約150psi)までの取着等温線を各々図6.3~6.5に示したが、これまで報告されてきたガラス状高分子と同様、圧力軸に対して凹型の取着等温線が得られた。 $CO_2$ と $CH_4$ のPが低い圧力域において大きくなる圧力依存性は、取着量の凹型の圧力依存性が一つの原因である。

各ポリイミド間の比較を行うと、気体取着量と化学構造の間の関係が幾つか示唆される。図6.3および図6.4から、ジアミン部分のわずかな構造の違いから、即ちパラ置換体とメタ置換体により取着量が大きく異なることが分る。6.2で述べたように、6FDA-4,4'-p-APPSと比較して6FDA-4,4'-m-APPSは製膜性が劣る。ジアミン部分の構造に起因する屈曲性あるいは捩れの多い高分子構造が物理的性質に影響し、気体との相互作用などの化学的性質をも変化させていると推察されるが、詳細は不明である。図6.4および図6.5の比較から、6FDAからPMDAへの酸無水物部の変化により、取着量が約20%減少することが分る。ヘキサフルオロイソプロピリデン( $(CF_3)_2C$ )基の有無が大きな構造的差異であり、主な影響としてその極性と嵩高さの二つが考えられる。PMDA系ポリイミド中への溶解挙動を報告したO'Brienら<sup>49)</sup>の結果と比較すると、ここで検討した6FDA系ポリイミドの溶解度が必ずしも大きくない。従って、現在のところ図6.4と図6.5の差は $(CF_3)_2C$ 基の嵩高さの影響が大きいと思われる。即ち、ガラス状態において嵩高い基が高分子鎖間を広くし、未緩和体積が生じやすくなることによって、気体の取着量が高くなったと考えられる。

本研究で用いたいずれのポリイミドも、測定圧力範囲において取着気体による暴露効果が見られなかったことから、各取着等温線は二元取着モデル(式2.14)を用いて、非線形最小二乗法により解析した。各パラメータ( $k_p$ ,  $C_H$ ,  $b$ )を他の6FDA系ポリイミドおよびガラス状高分子の文献値と共に表6.2に示した。

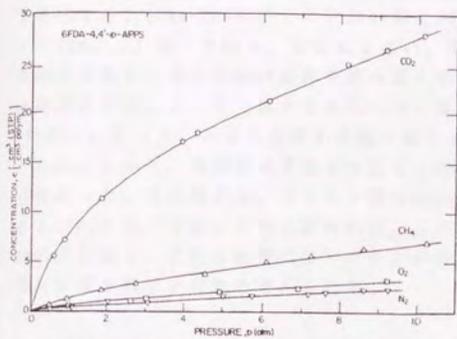


Figure 6.3 Sorption isotherms for CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> in 6FDA-4,4'-p-APPS at 35°C.

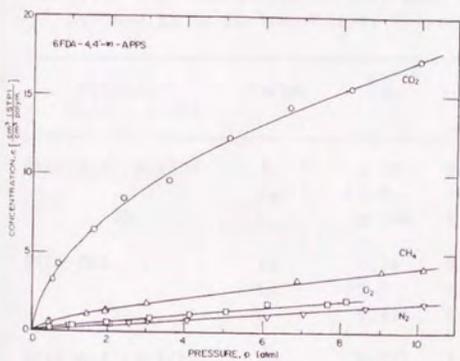


Figure 6.4 Sorption isotherms for CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> in 6FDA-4,4'-m-APPS at 35°C.

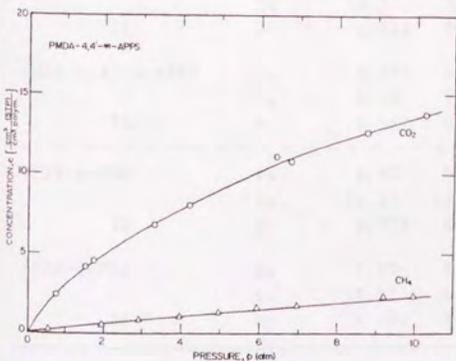


Figure 6.5 Sorption isotherms for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in PMDA-4,4'-m-APPS at 35°C.

二元吸着パラメータの比較から、6FDA-CDAの化学構造と吸着量の関係について考察する。6FDA-CDAは多くの高高い基〔(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C基と二個のイソプロピリデン((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C)基〕を持ち、密度も小さい。屈曲性の高い結合は回転や振動の運動性を高め、高分子鎖の緩和を進み易くするものと考えられるが、6FDA-CDAは屈曲性の高いエーテル結合等を持たない剛直な構造であり、T<sub>g</sub>も高い(表 3.3参照)。従って、大きな未緩和体積を有すると考えられ、高い吸着量が期待された。しかし、溶解度は予想より低く、CO<sub>2</sub>の溶解性は6FDA-4,4'-p-APPSより低かった。その理由は、ジアミン部分CDAの極性がスルホン基(SO<sub>3</sub>)を有するAPPSに比べて低いためと思われる。これに対し、メタンの溶解量は6FDA-CDAの方が高く、これは極性のないメタンの溶解が高分子中の極性基との相互作用に影響されないためと考えられる。

Table 6.2 Comparison of Dual-mode Parameters\* for CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> in Various Glassy Polymers.

Polymer Temp. (°C)	Param.	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ref.
6FDA-4,4'-p-APPS 35	k <sub>D</sub>	1.28	0.425	0.197	0.230	this
	C <sub>H</sub> '	17.7	3.96	2.24	0.300	study
	b	0.539	0.125	0.153	0.248	
6FDA-CDA 35	k <sub>D</sub>	1.10	0.207	0.181	0.0836	this
	C <sub>H</sub> '	17.6	7.92	1.41	1.02	study
	b	0.496	0.132	0.160	0.153	
6FDA-4,4'-m-APPS 35	k <sub>D</sub>	0.732	0.162	0.170	0.111	this
	C <sub>H</sub> '	11.7	3.86	1.46	0.730	study
	b	0.549	0.175	0.0944	0.0950	
PMDA-4,4'-m-APPS 35	k <sub>D</sub>	0.972	0.157			this
	C <sub>H</sub> '	5.66	1.48			study
	b	0.551	0.119			
6FDA-p-PDA 35	k <sub>D</sub>	1.96	0.542	0.422	0.246	
	C <sub>H</sub> '	34.29	12.38	6.39	6.40	[178]
	b	0.773	0.239	0.108	0.0985	
6FDA-m-PDA 35	k <sub>D</sub>	1.33	0.391	0.223	0.145	
	C <sub>H</sub> '	23.71	8.53	8.24	5.28	[178]
	b	0.704	0.197	0.0589	0.0797	

Table 6.2 (Continued)

Polymer Temp. (°C)	Param.	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ref.
Poly(trimethyl- silyl propyne) 35	k <sub>D</sub>	1.497	0.425	0.656	0.431	
	C <sub>H</sub> '	112.9	87.8	16.8	15.4	[39]
	b	0.058	0.035	0.036	0.042	
Poly(phenylene oxide) 35	k <sub>D</sub>	0.95	0.33		0.12	
	C <sub>H</sub> '	27.5	18.1		7.1	[37]
	b	0.25	0.11		0.040	
Polysulfone 35	k <sub>D</sub>	0.664	0.161		0.0753	
	C <sub>H</sub> '	17.90	9.86		9.98	[32]
	b	0.326	0.0698		0.0156	
Polycarbonate 35	k <sub>D</sub>	0.685	0.147		0.0909	
	C <sub>H</sub> '	18.81	8.38		2.11	[33]
	b	0.262	0.0841		0.0564	
Polyetherimide 35	k <sub>D</sub>	0.758	0.207		0.063	
	C <sub>H</sub> '	25.02	7.31		4.15	[48]
	b	0.366	0.136		0.045	
Polyarylate 35	k <sub>D</sub>	0.631	0.181		0.081	
	C <sub>H</sub> '	22.69	6.45		1.22	[48]
	b	0.215	0.100		0.074	
Polyhydroxyether 35	k <sub>D</sub>	0.289	0.051		--	
	C <sub>H</sub> '	10.01	2.70		--	[48]
	b	0.184	0.067		--	
Cellulose Acetate 30	k <sub>D</sub>	0.911	0.024			
	C <sub>H</sub> '	31.31	10.03			[35, 36]
	b	0.134	0.052			
Poly(ethylene terephthalate) 35	k <sub>D</sub>	0.330				
	C <sub>H</sub> '	5.760				[34]
	b	0.322				
Kapton H 35	k <sub>D</sub>	0.594				
	C <sub>H</sub> '	23.47				[38]
	b	0.300				

\*: Units: k<sub>D</sub> = cm<sup>3</sup>(STP)/[cm<sup>3</sup>(polymer)·atm],  
C<sub>H</sub>' ; cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>(polymer), b; 1/atm.

表 6.2中の6FDA-p-PDA<sup>50, 51, 178)</sup>はこれまでに報告されたポリイミド中最も高い気体透過性と溶解性を示すポリイミドの一つであり、6FDA-m-PDA<sup>178)</sup>もこれに次ぐ性能を有する。これらの気体溶解性は、本研究で検討したポリイミドより倍はとも大きい $C_{H_2}$ の値が特徴である。酸無水物部(6FDA)は共通しており、ジアミン部分には極性基や高剛直構造を持たない。短く剛直で、屈曲性の高い結合を持たないジアミン部分の構造と、酸無水物部中の(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C基の高高さ・極性の組合せが有効に働くことで未緩和体積が多くなり、気体の溶解性を高めているのであろう。

## 2) 溶解度選択性

表 6.2のパラメータから、圧力が零の極限および10気圧において $S(CO_2)$ と平衡状態における溶解度選択性 $S(CO_2)/S(CH_4)$ との関係を求め、他のポリイミドの結果<sup>49, 178)</sup>と共に一般的な高分子と図 6.6で比較した。尚、各圧力における $S$ は(式 2.14)から誘導される次式から得られる。

$$S = C/p$$

$$= k_D + \frac{C_H \cdot b}{1 + bp} \quad (\text{式 6.1})$$

全てのポリイミドが、同程度の $CO_2$ 溶解性を示す一般的な高分子と比較してより高い選択性 $S(CO_2)/S(CH_4)$ を持っていることが分る。吸着等温線から予想されるように選択性は圧力依存性を示し、Langmuir吸着分子の寄与が大きい低い圧力において差がより顕著となる。拡散係数の大きくない高分子の気体透過選択性は、主に拡散性選択性(気体A, Bの拡散係数の比 $\bar{D}(A)/\bar{D}(B)$ )に依存する。従って、これまでのポリイミドに関する報告では主に拡散性について考察され、高い拡散性選択性が注目されていた。しかし、本研究ではその程度は大きくないながらも、ポリイミドが他のガラス状高分子と比較して $CO_2$ と $CH_4$ の溶解度選択性も優れていることが明らかになった。

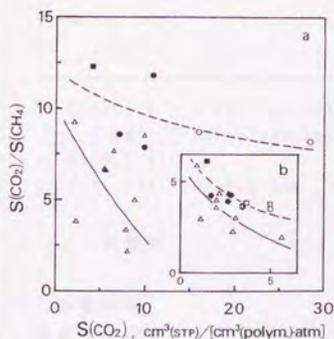


Figure 6.6 Dependence of solubility selectivity  $S(CO_2)/S(CH_4)$  on the solubility coefficients for  $CO_2$  at 0 atm (a) and 10 atm (b) in polyimides at 35°C.

●, ○: 6FDA polyimides of this study, (●) and references<sup>50, 51, 178)</sup> (○)  
 ■, □: PMDA polyimide of this study (■) and references<sup>49, 51)</sup> (□)  
 △: other polymers<sup>32, 33, 35-38, 48)</sup>.

4.1.4で述べたように、ゴム状高分子においてはフッ素原子あるいはフッ素原子を含む基の存在によりCO<sub>2</sub>の溶解度が高くなることが明らかになっている。しかし、前述のようにこれまで調べられた6FDA系のポリイミドとPMDA系のポリイミドの溶解度には差が見られない。また図 6.6での比較からは、溶解度選択性は芳香族ポリイミドに共通した特徴と考えられる。但し、ガラス状PC系高分子中への気体輸送を検討したHellumsら<sup>179)</sup>は、フッ素原子あるいはフッ素原子を含有する官能基の存在がCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>の溶解度選択性向上に寄与すると述べていることから、ポリイミドについても更に検討する必要がある。

ポリホスファゼンやポリカルボン酸ビニルでもそうであったように、これまで知られていた多くの高分子ではCH<sub>4</sub>のPの方がN<sub>2</sub>より大きい。しかし、Kimらは、ポリイミドでは透過性が逆転することを見出した<sup>177)</sup>。6FDA-CDAと6FDA-4,4'-p-APPSにおける「逆選択性」の様子を、表 6.3でKimらの結果と比較した。いずれのポリイミドも、拡散性選択性(D(N<sub>2</sub>)/D(CH<sub>4</sub>))が溶解度選択性(S(CH<sub>4</sub>)/S(N<sub>2</sub>))より大きくなることが確認される。高分子の一次構造あるいは高次構造と「逆選択性」の関係は興味ある検討課題である。

Table 6.3 Comparison of the 'Reverse Selectivity' of N<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub> in Polyimides at 35°C\*

Polymer	P(N <sub>2</sub> )	$\frac{P(N_2)}{P(CH_4)}$	$\bar{S}(N_2)$	$\frac{\bar{S}(N_2)}{\bar{S}(CH_4)}$	$\bar{D}(N_2)$	$\frac{\bar{D}(N_2)}{\bar{D}(CH_4)}$
6FDA-4,4'-p-APPS <sup>b</sup>	0.28	1.53	0.26	0.34	82.2	4.52
6FDA-CDA <sup>b</sup>	0.72	1.33	0.16	0.21	339	6.24
PMDA-IPDA <sup>c</sup>	1.50	1.67	0.44	0.33	259	5.00

a: Units: P =  $x \cdot 10^{10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ .

$\bar{S} = \text{cm}^3(\text{STP}) / [\text{cm}^3(\text{polymer}) \cdot \text{atm}]$ ,  $\bar{D} = x \cdot 10^{10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ .

b: At 6.8 atm

c: Ref. 177; at 10.0 atm.

## 6. 4 拡散性

### 1) 拡散係数

前節で決定された二元取着パラメータとPの圧力依存性から二元輸送モデルのパラメータD<sub>0</sub>とD<sub>H</sub>(=FD<sub>0</sub>) (式 2.28参照) を決定した。但し、『背景』に挙

げた(式 2.32)は透過側の圧力がほとんど零に等しい場合を仮定しているために、本実験結果にそのまま適用することはできない。そこで、(式 2.32)を変形した次式を用いて解析を行った。

$$P = k_0 D_0 + \frac{C_h \cdot b D_h}{(1 + b p_1)(1 + b p_2)} \quad (\text{式 6.2})$$

$p_1$ は透過側の圧力であり、 $p_2$ は供給圧力である。この式により決定された6FDA-CDAと6FDA-4,4'-p-APPSの拡散に関するパラメータを表 6.4にまとめてある。 $O_2$ と $N_2$ には、圧力依存性が認められないことから $D_h$ は零、即ち $F$ が零となる。ポリイミド中への $CO_2$ や $CH_4$ の拡散係数をこれらのパラメータ、即ち、Henry溶解分子とLangmuir吸着分子の拡散係数に分けた報告はほとんどない<sup>17)</sup>。四種類の気体について $D_0$ を比較すると、他の高分子で良く見られるのと同様に次の順になる。

$$D_0(CH_4) < D_0(N_2) < D_0(CO_2) < D_0(O_2)$$

また、 $D_h$ についても $D_0$ と同様 $CO_2$ の方が $CH_4$ より大きくなった。

6FDA-CDAと6FDA-4,4'-p-APPSの拡散性を、例えば $CO_2$ について表 6.1で比較すると、6FDA-CDAの $\bar{D}$ の方が2倍以上大きくなる。その他の気体においても6FDA-CDAの方が拡散性が高い。Kimらは、幾つかのポリイミド間の拡散性の差を $d$ -幅の影響としている。6FDA-CDAの $d$ -幅が6FDA-4,4'-p-APPSより約10%大きい(表 3.3参照)ことから、この二種類のポリイミドの拡散性の差も $d$ -幅に起因すると考えられる。更に詳しく検討すると、表 6.4から6FDA-CDAの各気体の $D_0$ 、 $D_h$ が約2~5倍程度6FDA-4,4'-p-APPSより大きいことが分る。これを二元輸送モデルに従って解釈すると、 $d$ -幅がHenry溶解分子およびLangmuir吸着分子いずれの拡散過程にも影響することになる。

透過および取着実験の結果から求められる $D_{eff}$ (有効拡散係数)の、約7気圧までの圧力依存性を6FDA-CDAについて図 6.7に示したが、6FDA-4,4'-p-APPSについても同様な図が得られた。図中の印は、 $P$ および $C$ の圧力依存性を多項式で近似し、各圧力において求めた変化率を(式 2.31)を本実験条件に適用するために変形した(式 6.3)に代入して得られた値である。

$$D_{eff}(C_h) = (p_h - p_1) \frac{dP}{dC} \Big|_{C_h} + P(p_h) \frac{dP}{dC} \Big|_{C_h} \quad (\text{式 6.3})$$

一方、二元輸送モデルに従えば、先に求めたパラメータから $D_{eff}$ の圧力依存性を予測することができるはずである。図中の実線は、表 6.4のパラメータから(式 2.32)を用いて計算されたものである。図 6.7から二元取着・輸送モデルによって実験値を良く記述できることが分る。また、各気体間の $D_{eff}$ の大きさは6FDA-CDA、6FDA-4,4'-p-APPS共以下のように $D_0$ と同一の順序となった。

$$D_{eff}(CH_4) < D_{eff}(N_2) < D_{eff}(CO_2) < D_{eff}(O_2)$$

Table 6.4 Comparison of Diffusion Parameters\* for CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> in Various Glassy Polymers.

Polymer Temp. (°C)	Param.	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ref.
6FDA-4,4'-p-APPS 35	D <sub>D</sub>	4.56	0.390	5.34	1.23	this study
	D <sub>H</sub>	1.00	0.0480	0.0	0.0	
	F	0.220	0.123	0.0	0.0	
6FDA-CDA 35	D <sub>D</sub>	8.61	1.41	16.2	6.66	this study
	D <sub>H</sub>	2.55	0.226	0.0	0.0	
	F	0.297	0.160	0.0	0.0	
6FDA-p-PDA 35	D <sub>D</sub>	3.82	0.245	5.04	1.45	[178]
	D <sub>H</sub>	0.526	0.0325	0.416	0.103	
	F	0.138	0.133	0.0826	0.0713	
6FDA-m-PDA 35	D <sub>D</sub>	4.03	0.255	7.72	1.82	[178]
	D <sub>H</sub>	0.563	0.0161	0.843	0.056	
	F	0.140	0.0631	0.109	0.0307	
Poly(phenylene oxide) 35	D <sub>D</sub>	42.9	7.81		20.2	[37]
	D <sub>H</sub>	4.18	0.786		2.87	
	F	0.097	0.101		0.142	
Polysulfone 35	D <sub>D</sub>	4.40	0.444		1.03	[32]
	D <sub>H</sub>	0.462	0.155		0.468	
	F	0.105	0.349		0.454	
Polycarbonate 35	D <sub>D</sub>	6.22	1.09		1.76	[33]
	D <sub>H</sub>	0.485	0.1258		0.509	
	F	0.078	0.115		0.289	
Polyarylate 35	D <sub>D</sub>	6.90	1.30		2.75	[48]
	D <sub>H</sub>	0.869	0.208		0.432	
	F	0.126	0.160		0.157	
Polyetherimide 35	D <sub>D</sub>	1.14	0.113		0.572	[48]
	D <sub>H</sub>	0.072	0.0082		0.024	
	F	0.063	0.073		0.042	
Polyhydroxyether 35	D <sub>D</sub>	0.877	0.246		--	[48]
	D <sub>H</sub>	0.082	0.018		--	
	F	0.094	0.072		--	

\*: Units: D<sub>D</sub> = x 10<sup>8</sup> cm<sup>2</sup>/sec, D<sub>H</sub> = x 10<sup>8</sup> cm<sup>2</sup>/sec, F = D<sub>H</sub>/D<sub>D</sub>.

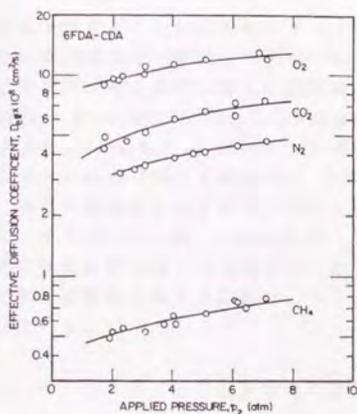


Figure 6.7 Effective diffusion coefficients as a function of pressure for  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$ , and  $N_2$  in 6FDA-CDA at  $35^\circ C$ .

## 2) 拡散性選択性

表 6.4 には、これまでに報告された幾つかのガラス状高分子および 6FDA 系ポリイミド中への 4 種類の気体の  $D_0$  と  $D_H$  も合せて示してある。一般的なガラス状高分子と本章で調べたポリイミドの  $D_0$ ,  $D_H$  の値を比較すると、6FDA-CDA は他の高分子よりも大きな  $D_0$  を持つが、6FDA-4,4'-p-APPs は必ずしも拡散性が高いとは言えない。しかし、両者に共通した特徴として、 $CO_2$  と  $CH_4$  の  $D_0$  の差が大きいことと  $CO_2$  の  $F$  が  $CH_4$  の  $F$  より大きいことが挙げられ、これらが  $CO_2$  の高い透過選択性、大きい  $P(CO_2)/P(CH_4)$  の原因と考えられる。例えば、6FDA-4,4'-p-APPs と  $D_0(CO_2)$  が同程度のポリスルホンとを比較すると、6FDA-4,4'-p-APPs は  $D_0(CO_2)/D_0(CH_4)$  が 11 以上でありポリスルホン(約 10)より大きい。また、 $CO_2$  の  $D_H$  あるいは  $F$  の値はポリスルホンの倍以上大きい。6FDA-CDA はこれ以上の  $D_0$  と  $D_H$  を持っており、 $D_0(CO_2)/D_0(CH_4)$  は 6 以上と小さくなく、 $CO_2$  の  $F$  は 6FDA-4,4'-p-APPs より大きい。更に、 $CO_2$  と  $CH_4$  の  $F$  の関係を比較すると、6FDA-CDA, 6FDA-4,4'-p-APPs では  $CO_2$  の  $F$  の方が大きい。表 6.2 のポリイミド以外のガラス状高分子のほとんどは  $CH_4$  の  $F$  の方が  $CO_2$  より大きくなっている。

これまでに  $D_0$ ,  $D_H$  が報告されたポリイミドは 6FDA-p-PDA と 6FDA-m-PDA しかないが、これらにおいても同様の傾向が見られる。いずれも 6FDA-4,4'-p-APPs と同程度の  $D_0$  といくらか低い  $D_H$  を持ち、 $D_0(CO_2)/D_0(CH_4)$  は約 16 と大きい。また、 $CO_2$  の  $F$  の値は  $CH_4$  の  $F$  より大きく高い透過選択性を示す<sup>11, 17, 18</sup>。拡散性の報告されていないポリイミドも、多くが高い  $CO_2$  と  $CH_4$  の選択性を持っていることから、これらも高い  $D_0(CO_2)/D_0(CH_4)$  と大きな  $CO_2$  の  $F$  を有すると考えられる。

気体の溶解性は 6FDA-4,4'-p-APPs の方が 6FDA-CDA より高かったが、これはジアミン部分の極性に起因すると考えられた。しかし、気体の拡散性は極性にはあまり左右されず、高分子主鎖あるいは側鎖間の距離に依存すると考えられる。 $d$ -幅の値から 6FDA-CDA の高分子鎖間距離の方が 6FDA-4,4'-p-APPs より大きいこ

とが予想され、その原因はジアミン部分の嵩高さと思われる。これに対し、極性な部分は高分子鎖同士を引きつけ高分子鎖間を狭くすることで、むしろ拡散性を低下させる要因になると思われる。これが極性基の少ない6FDA-CDAの方が6FDA-4,4'-p-APPSより $D_0$ 、 $D_W$ が大きい理由であると考えられる。こうした考察からは、6FDA-4,4'-p-APPSのより高い密度が予想されるが、実際表 3.3に示したように6FDA-CDAより約2%高くなっている。

嵩高い構造の高分子の方がガラス状態において気体拡散性が大きくなる傾向は、ポリカルボン酸ビニルの結果、側鎖の嵩高さの順にPVBよりPVCH、PVp-MeBと気体拡散性が高くなる結果と一致している(5.3.3-2)参照)。また、極性基の気体拡散性に及ぼす影響は、ポリカルボン酸ビニル中の芳香環の働きと類似している。

## 6.5 ポリイミドの化学構造と気体輸送

化学構造の観点から、ポリイミドがこのような気体拡散性・溶解性の特徴を持つ理由を考察する。

基本骨格のイミド結合が剛直で、高分子鎖の柔軟性や運動性は乏しいと考えられる。これが高い $T_g$ 、従って大きな未緩和体積の原因となり、二元取着モデルにおけるLangmuir吸着量を増し、気体溶解性を高くする(6.3-1)で述べたように6FDA-p-PDA、6FDA-m-PDAの結果<sup>17)</sup>から、 $(CF_2)_2C$ 基と短いジアミン部分の組合せで大きな未緩和体積が生じることが分る。イミド結合の平面的な構造も重要な因子になっていると思われる。このことから、本章で調べた6FDA系のポリイミドがこれらに比べて気体の溶解性が劣るのは、ジアミン部分が長いためと考えられる。即ち、長いジアミン部分が、6FDA-p-PDA、6FDA-m-PDAより高い柔軟性・屈曲性を高分子鎖に与え、未緩和体積を低下させていると思われる。

剛直な主鎖は、高分子主鎖間あるいは側鎖間距離の熱運動による変化を少なくし、「篩い効果」<sup>18)</sup>を高めると考えられる。これがポリイミド中への気体透過において、透過分子の大きさの差が拡散性に良く反映され、高い透過選択性が得られる原因であろう。6FDA系のポリイミドの場合、Kimら<sup>19)</sup>が述べているように嵩高い $(CF_2)_2C$ 基が高分子鎖間を広くして気体拡散性を高めると共に、 $CO_2$ と $CH_4$ の分子を篩分ける働きをしていると思われる。高分子設計の観点から、運動性の低いポリイミドは気体分離性を考慮した設計が容易な高分子と期待される。

## 6.6 まとめ

幾つかのポリイミド中への気体透過および取着実験を行い、二元取着・二元輸送モデルに従って解析した。他のポリイミドやより一般的なガラス状高分子の結果との比較から、ポリイミドにおける高い $CO_2/CH_4$ の透過選択性( $P(CO_2)/$

P(CH<sub>4</sub>)の原因として、次のことを明らかにした。

- 1) 平衡吸着量から求めた溶解度選択性(S(CO<sub>2</sub>)/S(CH<sub>4</sub>))がわずかながら高い。
- 2) Henry溶解分子の拡散選択性(D<sub>0</sub>(CO<sub>2</sub>)/D<sub>0</sub>(CH<sub>4</sub>))が高い。
- 3) Langmuir吸着分子の拡散選択性(D<sub>H</sub>(CO<sub>2</sub>)/D<sub>H</sub>(CH<sub>4</sub>))が高い。

このようなポリイミドの特徴は、剛直なイミド結合により高分子鎖の運動性が制限されていることに起因すると考えられる。

気体分離膜用高分子膜素材の設計に有用な知見を得ることを目的に、高分子の化学構造と気体透過性の関係を三種類の構造および状態の異なる高分子系を用いて検討した。ゴム状高分子としてポリホスファゼン、ガラス状高分子としてポリイミド、ゴム状態とガラス状態の間の変化が観測される高分子としてポリカルボン酸ビニルを使用した。これらの高分子中への気体透過および吸着実験の結果は以下のようにまとめられる。

(1) ゴム状高分子であるポリホスファゼンでは、直鎖のアルキル基を側鎖とすることで高い気体透過性が得られ、嵩高い置換基の導入はその運動性の低下に伴って気体透過性を低下させる。側鎖に芳香環を導入することによって、気体透過性は更に低下する。また、フッ素原子を含み極性を有する置換基は、 $\text{CO}_2$ のような極性のある気体の溶解性を高める。従って、ポリホスファゼンでは側鎖の構造や極性を変化させることにより、幅広い透過性と極性気体に対する選択性を有する高分子を容易に得ることができる。

(2) ガラス状態にあるポリカルボン酸ビニルとポリイミドでは、ゴム状高分子とは対称的に嵩高い置換基の導入によりガラス状態における気体透過性が高められた。この相違は、高分子のガラス状態が非平衡状態であり、そこに起因する未緩和体積が気体の溶解性のみならず拡散性にも影響することによる。また、芳香環は相互作用のために高分子鎖の運動性を低下させると同時に、温度や溶解気体の影響を低くする。

以上のまとめから、次の幾つかの点が気体分離膜用高分子の設計指針として挙げられる。

#### 1) ゴム状高分子

ゴム状高分子を気体分離膜として利用するには、特定の気体に対する親和性を増し、選択性を高めるための設計が必要である。

##### ① 極性を有する気体に対しては極性基の導入は有効である。

Imaiらによるスルホキシド基あるいはスルホニル基を導入したPVAやCA膜の二酸化硫黄選択透過膜の例がある<sup>180, 181)</sup>。同様の考えをゴム状高分子に適用することが可能と思われる。ただし、高分子によっては結晶化や相互作用による緻密化を防ぎ、高い気体拡散性を維持するための工夫が同時に必要である。ポリホスファゼンについては、フッ素原子を有する基の導入と同時に構造を非対称化することが一つの方法であり、今後の課題である。

② 極性のない気体に対しては、他の物質との組合せが必要と思われる。

Nishideら<sup>182, 183)</sup>の金属錯体を添加した高分子が代表例であるが、今後他の気体についての検討が必要である。

## 2) ガラス状高分子

ガラス状高分子については目的とする気体の拡散性を高めながら、分離性を保持するような構造の設計が必要である。こうした設計は、次の構造上の特徴を備えた高分子においてより容易になるとと思われる。

### ① 剛直な主鎖

主鎖を剛直にすることにより主鎖の振動および回転運動を抑え、未緩和体積を多くすることができる。これが気体の溶解量高めると同時に、②の条件を生かして透過分子の拡散性を高める働きをする。種々の高分子において適当な側鎖の導入や鎖状構造を減らすことによって主鎖を剛直にすることが可能であるが、芳香族のイミド結合は運動性が制限された平面的な環状構造で、こうした制御が容易と思われる。

### ② 平面性と嵩高さの組合せ

嵩高い構造による気体の拡散性および溶解性の向上を有効なものとするために、平面的あるいは緻密な構造との適当な組合せが必要と思われる。これにより自由体積や高分子鎖間を制御することができ、拡散性を低下させずに透過分子の大きさを区別する「篩い効果」が期待できる。

### ③ 極性の導入

酸性気体のような極性を持つ気体の透過性を向上させるには、ゴム状高分子の場合と同様極性基の導入が有効と思われる。本研究ではガラス状高分子の溶解度に対する極性基の効果は明らかにされなかったが、二元取着モデルに従えば少なくともHenry溶解する気体については効果が期待できる。

ポリイミドはこうした条件を備えた構造であり、最近Okamotoらによって高い気体透過性能が報告されたポリベンゾオキサゾールも、類似の平面的な環構造を有している<sup>184)</sup>。運動性が制限された平面的な構造を基本骨格とし、側鎖の構造が適当に変化させ得る高分子が気体分離用膜素材として期待できるように思われる。但し、これら三条件は他の高分子物性への影響を考慮したものでないため、製膜性・加工性・耐熱性・耐薬品性等への影響は明らかでない。従って、こうした諸性質をある程度満足した高分子の気体透過性改善に際して目安になると考える。

参 考 文 献

1. S.A. Stern, 'Gas Permeation Process', in "Industrial Processing with Membrane", R.E. Lacey and S. Loeb, Eds., Wiley Interscience, New York, 1972.
2. S.-T. Hwang and K. Kammermeyer, "Membranes in Separations", Wiley Interscience, New York, 1975.
3. S.L. Matson, J. Lopez, and J.A. Quinn, Chem. Eng. Sci., 38, 503 (1983).
4. W.J. Schell, J. Membr. Sci., 22, 217 (1985).
5. W.J. Koros and R.T. Chern, 'Separation of Gaseous Mixtures Using Polymer Membranes', in "Handbook of Separation Process Technology", R.W. Rousseau, Ed., Wiley Interscience, New York, 1987.
6. J.K. Mitchell, J. Roy. Inst., 2, 101; 307 (1831).
7. T. Graham, Phil. Mag., 32, 401 (1866).
8. V. Stannett, 'Simple Gases' in "Diffusion in Polymers", J. Crank and G.S. Park, Eds., Academic Press, Oxford, 1968.
9. H.L. Frisch and S.A. Stern, Crit. Revs. Solid State and Mat. Sci., 11, 123 (1983), CRC Press, Boca Raton, Florida.
10. R.M. Barrer, Trans. Faraday Soc., 35, 628; 644 (1939).
11. R.M. Barrer, Trans. Faraday Soc., 43, 3 (1947).
12. G.J. van Amerongen, J. Polym. Sci., 2, 381 (1947).
13. G.J. van Amerongen, J. Polym. Sci., 5, 307 (1950).
14. C.E. Rogers, J.A. Meyer, V. Stannett, and M. Szwarc, TAPPI, 39, 737; 741 (1956).
15. C.E. Rogers, V. Stannett, and M. Szwarc, J. Polym. Sci., 45, 61 (1960).
16. P. Meares, J. Am. Chem. Soc., 76, 3415 (1954).
17. P. Meares, Trans. Faraday Soc., 53, 101 (1957).
18. H. Fujita, A. Kishimoto, and K. Matsumoto, Trans. Faraday Soc., 56, 424 (1960).
19. H. Fujita, Fortschr. Hochpolym.-Forsch., 3, 1 (1961).
20. A.C. Zettlemoyer, A. Chand, and E. Camble, J. Am. Chem. Soc., 72, 2752 (1950).
21. D.W. Brubaker and K. Kammermeyer, Ind. Eng. Chem., 44, 1465 (1952).
22. A.S. Michaels and R.B. Parker, Jr., J. Polym. Sci., 41, 53 (1959).
23. A.S. Michaels and H.J. Bixler, J. Polym. Sci., 50, 393; 413 (1961).
24. H. Yasuda and V. Stannett, J. Polym. Sci., 57, 907 (1962).

25. R.M. Barrer, J.A. Barrie, and J. Slater, *J. Polym. Sci.*, 27, 177 (1958).
26. A.S. Michaels, W.R. Vieth, and J.A. Barrie, *J. Appl. Phys.*, 34, 1: 13 (1963).
27. W.R. Vieth and K.J. Sladek, *J. Colloid Sci.*, 20, 1014 (1965).
28. D.R. Paul, *J. Polym. Sci.*, A-2, 7, 1811 (1969).
29. J.H. Petropoulos, *J. Polym. Sci.*, A-2, 8, 1797 (1970).
30. D.R. Paul and W.J. Koros, *J. Polym. Sci.*, Polym. Phys. Ed., 14, 675 (1976).
31. W.J. Koros, A.H. Chan, and D.R. Paul, *J. Membr. Sci.*, 2, 165 (1977).
32. A.J. Erb and D.R. Paul, *J. Membr. Sci.*, 8, 11 (1981).
33. A.H. Chan, W.J. Koros, and D.R. Paul, *J. Membr. Sci.*, 3, 117 (1978).
34. W.J. Koros and D.R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 16, 1947 (1978).
35. S.A. Stern and A.H. DeMeringo, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 16, 735 (1978).
36. S.A. Stern and S.S. Kulkarni, *J. Membr. Sci.*, 10, 235 (1982).
37. K. Toi, G. Morel, and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 2997 (1982).
38. T. Uragami, H.B. Hofenberg, W.J. Koros, D.K. Yang, V.T. Stannett, and R.T. Chern, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 24, 779 (1986).
39. Y. Ichiraku, S.A. Stern, and T. Nakagawa, *J. Membr. Sci.*, 8, 11 (1987).
40. H. Hachisuka, H. Kito, Y. Tsujita, A. Takizawa, and T. Kinoshita, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 1333 (1988).
41. E. Sada, H. Kumazawa, P. Xu, and M. Nishigaki, *J. Membr. Sci.*, 37, 165 (1988).
42. D. Raucher and M.D. Sefcik, *Am. Chem. Soc. Sym. Ser.*, 223, 89; 111 (1983).
43. M.D. Sefcik, J. Schaefer, F.L. May, D. Raucher, and S.M. Dub, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 21, 1041 (1983); M.D. Sefcik and J. Schaefer, *ibid.*, 21, 1055 (1983).
44. S.M. Allen, V. Stannett, and H.B. Hopfenberg, *Polymer*, 22, 912 (1981).
45. Y. Kawakami, H. Karasawa, T. Aoki, Y. Yamamura, H. Hisada, and Y. Yamashita, *Polym. J.*, 17, 1159 (1985).
46. V.M. Shah, B.J. Hardy, and S.A. Stern, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 24, 2033 (1986).

47. S.A. Stern, V.M. Shah, and B.J. Hardy, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 25, 1263 (1987).
48. T.A. Barbari, W.J. Koros, and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 26, 709; 729 (1988).
49. K.C. O'Brien, W.J. Koros, and G.R. Husk, *J. Membr. Sci.*, 35, 217 (1988).
50. T.H. Kim, W.J. Koros, G.R. Husk and K.C. O'Brien, *J. Membr. Sci.*, 37, 45 (1988).
51. S.A. Stern, Y. Mi, H. Yamamoto, and A.K. St. Clair, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 27, 1887 (1989).
52. J. Crank and G.S. Park, 'Methods of Measurement' in "Diffusion in Polymers", J. Crank and G.S. Park, Eds., Academic Press, Oxford, 1968.
53. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.
54. G.J. van Amerongen, *Rubb. Chem. Technol.*, 37, 1065 (1964).
55. G.S. Park, 'The Glassy State and Slow Process Anomalies' in "Diffusion in Polymers", J. Crank and G.S. Park, Eds., Academic Press, Oxford, 1968.
56. R.M. Barrer, J.A. Barrie, and N.K. Raman, *Polymer*, 3, 595; 605 (1962).
57. R.M. Barrer and H.T. Chio, *J. Polym. Sci., Part C*, 10, 111 (1965).
58. Y. Kamiya, T. Hirose, K. Mizoguchi, and Y. Naito, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 24, 1525 (1986).
59. M.S. Suwandi and S.A. Stern, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 11, 663 (1973).
60. G.K. Fleming and W.J. Koros, *Macromolecules*, 19, 2285 (1986).
61. J.A. Barrie 'Water in Polymers' in "Diffusion in Polymers", J. Crank and G.S. Park, Eds., Academic Press, Oxford, 1968.
62. P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University, Ithaca, New York, 1969.
63. B. Katchman and A.D. McLaren, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2124 (1951).
64. S.A. Stern, J.T. Mullhaupt, and P.J. Gareis, *AIChE J.*, 15, 64 (1969).
65. S.A. Stern and S.-P. Shiah, *Mol. Pharmacology*, 19, 56 (1981).
66. L.I. Stiel and D.F. Harnish, *AIChE J.*, 22, 117 (1976).
67. A.G. Assaf, R.H. Haas, and C.B. Purves, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 66 (1944).
68. J.E. Lohr and J.J. Scholz, *J. Colloid Sci.*, 20, 846 (1965).
69. A.R. Berens, *Angew. Makromol. Chem.*, 47, 97 (1975).

70. Y. Kamiya, K. Mizoguchi, T. Hirose, and Y. Naito, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 27, 879 (1989).
71. A.C. Newns, *J. Polym. Sci.*, 41, 425 (1959).
72. J.L. Morrison and M.A. Dzieciuch, *Can. J. Chem.*, 37, 1379 (1959).
73. V. Stannett, M. Haider, W.J. Koros, and H.B. Hopfenberg, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 300 (1980).
74. G.R. Mauze and S.A. Stern, *J. Membr. Sci.*, 12, 51 (1982).
75. G.R. Mauze and S.A. Stern, *J. Membr. Sci.*, 18, 99 (1984).
76. J.S. Chiou, Y. Maeda, and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 4019 (1985).
77. Y. Kamiya, K. Mizoguchi, Y. Naito, and T. Hirose, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 24, 535 (1986).
78. Y. Kamiya, T. Hirose, K. Mizoguchi, and K. Terada, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 26, 1409 (1988).
79. J.S. Chiou and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 2897 (1986).
80. W.J. Koros, D.R. Paul, and G.S. Huvard, *Polymer*, 20, 956 (1979).
81. M. Fujii, V. Stannett, and H.B. Hopfenberg, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B15, 421 (1978).
82. A. Kishimoto, E. Maekawa, and H. Fujita, 33, 988 (1960).
83. S.A. Stern, S.R. Sampat, and S.S. Kulkarni, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 24, 2149 (1986).
84. H. Fujita, 'Organic Vapors above the Glass Transition Temperature' in "Diffusion in Polymers", J. Crank and G.S. Park, Eds., Academic Press, Oxford, 1968.
85. R.M. Barrer and G. Skirrow, *J. Polym. Sci.*, 3, 549 (1948).
86. R.M. Barrer and J.A. Barrie, *J. Polym. Sci.*, 23, 331 (1957).
87. A. Sfirakis and C.E. Rogers, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 294 (1980).
88. S.M. Jordan, W.J. Koros, and G.K. Fleming, *J. Membr. Sci.*, 30, 191 (1987).
89. S.A. Stern and V. Saxena, *J. Membr. Sci.*, 7, 47 (1980).
90. V. Saxena and S.A. Stern, *J. Membr. Sci.*, 12, 65 (1982).
91. S. Zhou and S.A. Stern, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 27, 205 (1989).
92. R.M. Barrer, *J. Membr. Sci.*, 18, 25 (1984).
93. G.H. Fredrickson and E. Helfand, *Macromolecules*, 18, 2201 (1985).
94. C.A. Kumins and T.K. Kwei, 'Free Volume and Other Theories' in "Diffusion in Polymers", J. Crank and G.S. Park, Eds., Academic Press, Oxford, 1968.

95. S. Glasstone, K.J. Laidler, and H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill, New York, 1941; J.F. Kincaid, H. Eyring, and A.E. Stearn, Chem. Rev., 28, 301 (1941).
96. R.M. Barrer, J. Phys. Chem., 61, 178 (1957).
97. W.W. Brandt, J. Phys. Chem., 63, 1080 (1959); W.W. Brandt and G.A. Anysas, J. Appl. Polym. Sci., 7, 1919 (1963).
98. A.T. DiBenedetto, J. Polym. Sci., Part A, 1, 3459; 3477 (1963).
99. D.R. Paul and A.T. DiBenedetto, J. Polym. Sci., Part C, 10, 17 (1965).
100. R.J. Pace and A. Datyner, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 17, 437; 453; 465 (1979).
101. R.J. Pace and A. Datyner, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 17, 1675; 1693 (1979).
102. M.H. Cohen and D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31, 1164 (1959).
103. J.S. Vrentas and J.L. Duda, Macromolecules, 9, 785 (1976).
104. J.S. Vrentas and J.L. Duda, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 15, 403; 417 (1977).
105. A. Bondi, J. Phys. Chem., 58, 929 (1954); *ibid.*, 68, 441 (1964); *ibid.*, 70, 3006 (1966).
106. A. Bondi, "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses", John Wiley & Sons, New York, 1968.
107. H.L. Frisch, J. Elastoplast., 2, 130 (1970)
108. S.A. Stern, S.-M. Fang, and H.L. Frisch, J. Polym. Sci., A-2, 10, 201 (1972).
109. H.L. Frisch, D. Klemper, and T.K. Kwei, Macromolecules, 9, 785 (1976).
110. A. Kreituss and H.L. Frisch, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 19, 889 (1981).
111. S.A. Stern, S.S. Kulkarni, and H.L. Frisch, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 21, 467 (1983).
112. R.R. Light and R.W. Seymour, Polym. Eng. Sci., 22, 857 (1982).
113. P.N. Lowell and N.G. McCrum, J. Polym. Sci., A-2, 9, 1935 (1971).
114. R.E. Singler, N.S. Schneider, and G.L. Hagnauer, Polym. Eng. Sci., 15, 321 (1975).
115. N.S. Schneider, C.R. Desper, and J.J. Beres, 'Mesomorphic Structure in Polyphosphazene' in "Liquid Crystalline Order in Polymers", A. Blumstein, Ed., Academic Press, New York, 1978.
116. F. Suzuki, K. Onozato, H. Yaegashi, and T. Masuko, J. Appl. Polym. Sci., 34, 2197 (1987).

117. K. Mizoguchi, T. Hirose, and Y. Kamiya, *Polym. Prep., Jpn.*, 36, 2288 (1987); K. Mizoguchi, Y. Kamiya, and T. Hirose, submitted to *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*
118. A.R. Berens and H.B. Hopfenberg, *J. Membr. Sci.*, 10, 283 (1982).
119. J.S. Chiou and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 4793 (1986).
120. S.A. Stern and H.L. Frisch, *Ann. Rev. Mat. Sci.*, 11, 523 (1981).
121. R.M. Barrer, 'Diffusion and Permeation in Heterogeneous Media' in "Diffusion in Polymers", J. Crank and G.S. Park, Eds., Academic Press, Oxford, 1968.
122. H.L. Frisch, *J. Membr. Sci.*, 3, 149 (1978).
123. C.A. Kumins, C.J. Rolle, and J. Roteman, *J. Phys. Chem., Wash.*, 61, 1290 (1957).
124. Y. Maeda and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 25, 957; 981 (1987).
125. Y. Maeda and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 25, 1005 (1987).
126. H.R. Allcock, R.L. Kugel, and K.J. Valam, *Inorg. Chem.*, 5, 1709 (1966).
127. H. Staudinger, K. Frey, and W. Starck, *Ber.*, 60, 1782 (1927).
128. T. Noma, K. Nakamura, and T. Teramura, *Kobunshi Kagaku*, 4, 112 (1947).
129. G.J. van Amerongen, *J. Appl. Phys.*, 17, 972 (1946).
130. T. Hirose, K. Mizoguchi, and Y. Kamiya, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 401 (1985).
131. T. Hirose, K. Mizoguchi, and Y. Kamiya, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 517 (1988).
132. T. Hirose, K. Mizoguchi, Y. Kamiya, and K. Terada, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 1513 (1989).
133. 溝口 敬信・広瀬 卓司・内藤 泰俊・神谷 義紀, 第8回 日本膜学会年会予稿集, 51 (1986).
134. T. Hirose, Y. Kamiya, and K. Mizoguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 809 (1989).
135. S.A. Stern, P.J. Gareis, T.F. Sinclair, and P.H. Mohr, *J. Appl. Polym. Sci.*, 7, 2035 (1963).
136. T. Hirose, K. Mizoguchi, and Y. Kamiya, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 1657 (1987).
137. T. Hirose, K. Mizoguchi, Y. Naito, and Y. Kamiya, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 1715 (1988).

138. T. Nakagawa and Y. Oyanagi, 'Program System SALS for Nonlinear Least-Squares Fitting in Experimental Sciences', in "Recent Developments in Statistical Inference and Data Analysis", K. Matsusita, Ed., North Holland Publishing Company, 1980.
139. N.S. Schneider, C.R. Desper, and R.E. Singler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 3087 (1976).
140. G. Allen, C.J. Lewis, and S.M. Todd, *Polymer*, **11**, 44 (1970).
141. I.C. Choy and J.H. Magill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2495 (1981).
142. T. Masuko, R.L. Simeone, J.H. Magill, and D.J. Plazek, *Macromolecules*, **17**, 2857 (1984).
143. H.J. Bixler and O.J. Sweeting, 'Barrier Properties of Polymer Films', in "The Science and Technology of Polymer Films", Vol. 2, O.J. Sweeting, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1971.
144. H.R. Allcock, *Chemtech*, **5**, 552 (1975); *Science*, **193**, 1214 (1976).
145. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, and R.B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley & Sons, New York, 1954.
146. M.J. El-Hibri and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2533 (1986).
147. V. Vittoria, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **24**, 451 (1986).
148. L.M. Robeson, A. Noshay, M. Matzner, and C.N. Merriam, *Angew. Macromol. Chem.*, **29/30**, 47 (1973).
149. W.I. Higuchi and T. Higuchi, *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **49**, 598 (1960).
150. M.N. Alexander, C.R. Desper, P.L. Pegalyn, and N.S. Schneider, *Macromolecules*, **10**, 74 (1977).
151. T. Hirose, Y. Kamiya, and K. Mizoguchi, *Polym. Prep., Jpn.*, **36**, 2291 (1987); T. Hirose and K. Mizoguchi, submitted to *J. Appl. Polym. Sci.*
152. P.A. Small, *J. Appl. Chem.*, **3**, 71 (1953).
153. M.K. Lindemann, 'Physical constant of poly(vinyl acetate)', in "Polymer Handbook", 2nd ed., J. Brandrup and E.H. Immergut, Eds., Wiley, New York, 1975.
154. K. Toi, Y. Maeda, and K. Tokuda, *J. Membr. Sci.*, **13**, 15 (1983).
155. R.F. Clash and L.M. Rynkiewicz, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 279 (1944).
156. R. Ash, R.M. Barrer, and D.G. Palmer, *Polymer*, **11**, 421 (1970).
157. C.A. Kumins and J. Roteman, *J. Polym. Sci.*, **55**, 683 (1961).
158. J.E. Lundstrom and R.J. Bearman, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **12**, 97 (1974).
159. T. Hirose, K. Mizoguchi, and Y. Kamiya, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **24**, 2107 (1986).

160. Y. Kamiya, T. Hirose, Y. Naito, and K. Mizoguchi, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 26, 159 (1989).
161. J.S. Chiou, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 2633; 3911 (1985).
162. K. Mizoguchi, T. Hirose, Y. Naito, and Y. Kamiya, *Polymer*, 28, 1298 (1987).
163. M.D. Sefcik, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 24, 935; 957 (1986).
164. A.H. Chan and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 1539 (1979).
165. A.G. Wonders and D.R. Paul, *J. Membr. Sci.*, 5, 63 (1979).
166. D.R. Paul, *J. Membr. Sci.*, 18, 75 (1984).
167. W.J. Koros and D.R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 19, 1655 (1981).
168. S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, 1780; 1786 (1927).
169. W.M. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 65 (1980).
170. H. Burrell, 'Solubility Parameter Values', in "Polymer Handbook", 2nd ed., J. Brandrup and E.H. Immergut, Eds., Wiley, New York, 1975.
171. A.C. Puleo, N. Muruganandam, and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 27, 2385 (1989).
172. D.W. Breck, 'Adsorption by Dehydrated Zeolite Crystals' in "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, 1974.
173. W.J. Koros, D.R. Paul, M. Fujii, H.B. Hopfenberg, and V. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 2899 (1977).
174. K. Toi, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 30 (1980).
175. W.R. Vieth, H. Alcalay, and A.J. Frabetti, *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 2125 (1964).
176. K. Terada, K. Mizoguchi, Y. Naito, T. Hirose, and Y. Kamiya, *Polym. Prep., Jpn.*, 36, 1240 (1987).
177. T.H. Kim, W.J. Koros, G.R. Husk, and K.C. O'Brien, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 1767 (1987).
178. A. Okamoto, M.S. Thesis, Syracuse University, New York, 1989.
179. M.W. Hellums, W.J. Koros, G.R. Husk, and D.R. Paul, *J. Membr. Sci.*, 46, 93 (1989).
180. K. Imai, Y. Tezuka, T. Shiomi, and M. Takada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 753 (1987); K. Imai, T. Shiomi, Y. Tezuka, and M. Satoh, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 6, 413 (1985).
181. H. Itamochi, M. Takada, M. Miya, Y. Tezuka, T. Shiomi, and K. Imai, *Polym. Prep., Jpn.*, 36, 707 (1987).

182. M. Ohyanagi, H. Nishide, K. Suenaga, and E. Tsuchida, *Macromolecules*, 21, 1590 (1988); H. Nishide, M. Ohyanagi, O. Okada, and E. Tsuchida, *ibid.*, 20, 417 (1987)
183. H. Kawakami, H. Nishide, and E. Tsuchida, *Polym. Prep., Jpn.*, 38, 3675 (1989); *ibid.*, 37, 2190 (1988).
184. K. Okamoto, M. Muraoka, K. Tanaka, and H. Maruyama, *Polym. Prep., Jpn.*, 37, 2768 (1988).

発 表 論 文

1. T. Hirose, K. Mizoguchi, and Y. Kamiya, "Gas Transport in Poly(vinyl Benzoate)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 401 (1985).
2. Y. Kamiya, K. Mizoguchi, Y. Naito, and T. Hirose, "Gas Sorption in Poly(vinyl Benzoate)", *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **24**, 535 (1986).
3. T. Hirose, K. Mizoguchi, and Y. Kamiya, "Low Pressure CO<sub>2</sub> Sorption in Poly(vinyl Cyclohexanecarboxylate)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1657 (1987).
4. T. Hirose, K. Mizoguchi, and Y. Kamiya, "Gas Transport in Poly(vinyl Cyclohexanecarboxylate)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 517 (1988).
5. T. Hirose, K. Mizoguchi, Y. Naito, and Y. Kamiya, "Low-pressure CO<sub>2</sub> Sorption in Poly(vinyl Benzoate) Conditioned to High-pressure CO<sub>2</sub>", *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1715 (1988).
6. T. Hirose, K. Mizoguchi, Y. Kamiya, and K. Terada, "Sorption and Transport of CO<sub>2</sub> in Poly(ethylene Terephthalate) Crystallized by Sorption of High-Pressure CO<sub>2</sub>", *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1513 (1989).
7. T. Hirose, Y. Kamiya, and K. Mizoguchi, "Gas Transport in Poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene]", *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 809 (1989).
8. T. Hirose and K. Mizoguchi, "Gas Transport in Poly(alkoxy-phosphazenes)", *J. Appl. Polym. Sci.* に投稿中。
9. T. Hirose, Y. Mi, and S.A. Stern, "The Solubility of Carbon Dioxide and Methane in Polyimides at Elevated Pressures. I.", *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* に印刷中。

## 謝 辞

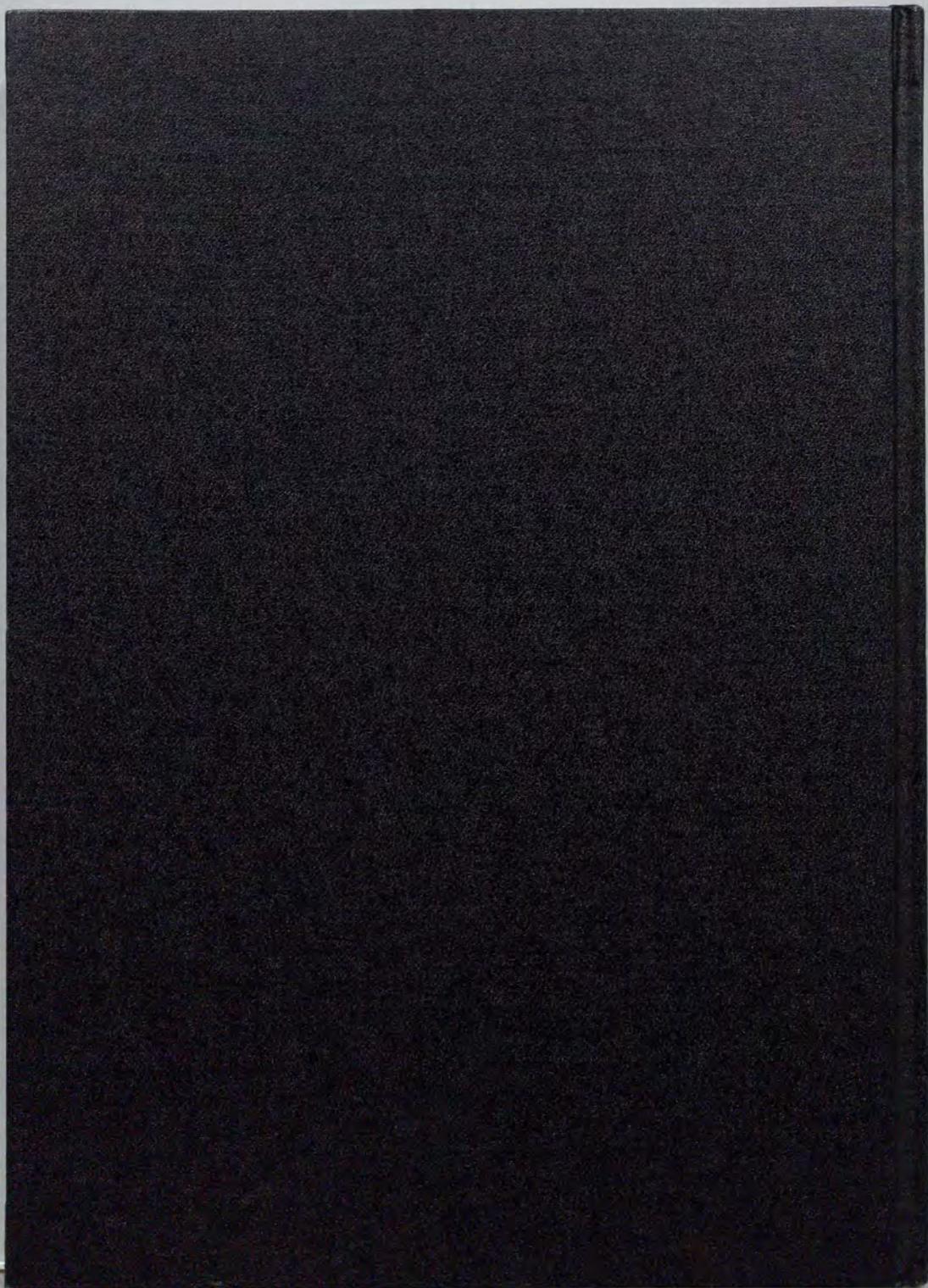
本研究をまとめるにあたって、このような機会を与えられ、終始懇切な御指導と御鞭撻を賜りました東京大学工学部化学工学科 木村尚史教授に心からお礼申し上げます。

本研究遂行の機会を与えて戴きました、製品科学研究所所長 高橋教司氏、前所長 伴菊夫博士、現所長西原主計氏（材料性能部前部長）とSyracuse大学 S. A. Stern教授に厚くお礼申し上げます。更に、S. A. Stern教授の御指導のお陰で高分子中への気体輸送現象の基礎を学ぶことができ、ガラス状高分子の化学構造と気体透過性に関する考えをまとめることができましたこと心から感謝致します。

製品科学研究所基礎性能部元部長 牧廣博士（現拓殖大学教授）、材料性能部元部長 神戸徳蔵氏、現部長 平谷和久博士には、本研究に御理解と御支援を戴きましたこと深く感謝致します。また、その推進にあたっては物理特性課（旧包装材料課）、化学特性課をはじめとする製品科学研究所の皆様から有形無形の御支援を戴きましたことを記し、感謝の意を表します。

本研究の多くは物理特性課課長 神谷義紀氏、同課主任研究官 溝口敬信氏、寺田克彦氏との共同研究であり、各氏の御協力なしには成し得なかったものであります。神谷義紀課長により見出された新しい取着等温線は、筆者に気体と高分子との相互作用について強い示唆を与え、その後の研究の緒となりました。溝口敬信氏には数多くの高分子に対して手際良く、正確な評価を与えて戴き、氏との日頃の議論は筆者の高分子に対する理解と考察に大きな助けとなりました。また、寺田克彦氏の綿密な測定は、定量的な考察への展開の基となりました。改めて深甚なる謝意を表します。更に、筆者が本研究を開始するにあたっては、高分子素材センター 小林力夫氏の工業技術院化学技術研究所在職中に氏から高分子合成の御指導と貴重な御助言を戴きました。ここに記し、感謝の意を表します。

最後に、妻郁子と二人の娘に対し、日頃の協力と暖かい励ましに感謝します。





**Kodak Color Control Patches**

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

© Kodak, 2007 TM Kodak

**Kodak Gray Scale**

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19



© Kodak, 2007 TM Kodak