

プラズマグラフトフィリング重合法
による有機溶媒選択分離膜の開発

山口 猛 央

①

プラズマグラフト
フィリング重合法による
有機溶媒選択分離膜の開発

1993年 3月

山口猛央

目次

本研究の目的および論文の構成	1
----------------	---

第1章 緒論

1. 1 研究の背景	4
1. 2 膜による溶媒分離に関する既往の研究	4
1.2.1 有機溶媒分離膜開発の始まり	
1.2.2 水/有機溶媒分離膜の開発	
1.2.3 非水系分離膜の開発	
1. 3 有機溶媒分離膜開発の問題点	9
1. 4 新しい有機溶媒選択分離膜の提案	9
引用文献	16

第2章 プラズマグラフト重合法によるフィリング重合膜の作成およびその構造評価

2. 1 緒言	21
2. 2 実験	21
2.2.1 プラズマグラフト重合膜の作成	
2.2.2 グラフト重合膜の構造評価	
2. 3 結果および考察	22
2.3.1 プラズマグラフト重合膜の作成	
2.3.2 グラフト重合膜の構造評価	
2. 4 結言	24
引用文献	32

第3章 プラズマグラフトフィリング重合機構の考察

3. 1 緒言	33
3.1.1 プラズマについて	
3.1.2 本章の目的	
3.1.3 フィリング重合機構の考えられる可能性	

3. 2	実験	3 4
3.2.1	接触角測定	
3.2.2	DPPH法によるラジカル量の測定	
3.2.3	プラズマグラフト重合実験	
3. 3	結果および考察	3 6
3.3.1	接触角測定	
3.3.2	DPPH法によるラジカル量の測定	
3.3.3	プラズマグラフト重合実験	
3. 4	結言	3 9
	引用文献	4 8

第4章 フィリング重合膜の膨潤抑制効果と分離性能の考察

4. 1	緒言	5 1
4. 2	実験	5 1
4.2.1	素材	
4.2.2	膨潤抑制効果の検討	
4.2.3	PV法による分離実験	
4. 3	結果および考察	5 2
4.3.2	膨潤抑制効果の検討	
4.3.3	PV法による分離実験	
4. 4	結言	5 3
	引用文献	6 1

第5章 フィリング重合膜膨潤挙動の定量的考察

5. 1	緒言	6 2
5. 2	理論	6 2
5.2.1	結晶性ポリエチレンにおける膨潤理論のフィリング重合膜への応用	
5.2.2	χ の濃度依存性	
5. 3	実験	6 7
5.3.1	素材	
5.3.2	ガス吸着実験	

5. 4	結果および考察	68
5.4.1	χ の濃度依存性	
5.4.2	重合膜の膨潤挙動	
5.4.3	フィリング重合膜および架橋膜における膨潤挙動の比較	
5. 5	結言	70
	引用文献	78
第6章 フィリング重合膜におけるPV透過性の定量的予測		
6. 1	緒言	79
6.1.1	研究の背景および目的	
6.1.2	既往のPV透過理論	
6.1.3	PV透過性の予測	
6.1.4	溶解性を表わす χ パラメーターの予測	
6.1.5	フィリング重合膜中での拡散性の予測	
6. 2	実験	84
6.2.1	素材	
6.2.2	PV透過実験	
6. 3	結果および考察	84
6.3.1	Unifac-FV理論による χ の予測	
6.3.2	DudaらのFree Volume理論による拡散係数の予測	
6.3.3	フィリング重合膜におけるPV透過性の予測	
6. 4	結言	85
6. 5	付録	86
6.5.1	PV透過性を表わす式の導出	
	引用文献	95
第7章 フィリング重合膜の溶解性およびパーペーパレクション分離性の考察		
7. 1	緒言	99
7.1.1	背景および目的	
7.1.2	溶解度パラメーター	
7. 2	実験	100
7.2.1	フィリング重合膜の溶解性評価	
7.2.2	PV法による分離実験	

7. 3	結果および考察	101
7.3.1	フィリング重合膜の溶解性評価	
7.3.2	PV法による分離実験	
7. 4	結言	103
	引用文献	109
第8章 溶解性制御に基づく有機溶媒分離用フィリング共重合体膜の設計		
8. 1	緒言	110
8.1.1	背景	
8.1.2	予想されるHDPE-g-MA/AAm共重合体膜の溶解性	
8. 2	実験	111
8.2.1	HDPE-g-MA/AAm共重合体膜の作成	
8.2.2	共重合体膜の構造評価	
8.2.3	共重合体膜の溶解性評価	
8.2.4	共重合体膜のPV透過実験	
8. 3	結果および考察	111
8.3.1	HDPE-g-MA/AAm共重合体膜の作成	
8.2.2	共重合体膜の構造評価	
8.2.3	共重合体膜の溶解性評価	
8.2.4	共重合体膜のPV透過特性	
8. 4	結言	115
	引用文献	126
第9章 総括		
		127
記号		
		130
参考		
		133
謝辞		
		136

本研究の目的および論文の構成

近年、膜による溶液分離は、蒸留法に替わる低コスト、省エネルギー分離法として期待されている。しかしながら、溶液分離の中でも最も広い市場があると考えられる非水系の有機溶媒分離については、殆ど実用化していないのが現状である。この理由として有機溶媒混合系に対し高い選択分離性を持ち、さらに高い耐久性を持つ膜が未だ開発されていないことが挙げられる。

本研究の目的は、高い選択性を持つ実用的な有機溶媒分離膜を開発することである。膜による有機溶媒分離の機構および問題点を考慮し、それぞれの分離系に適した構造および化学組成を持つ分離膜を設計する。また、設計指針に沿った分離膜の作成法を確立する。このように設計という観点より行う有機溶媒分離膜の開発は、初めての試みである。

本研究の構成を図に示す。第1章において膜による溶媒分離の機構および問題点を挙げ、それに沿った構造および組成を持つ有機溶媒分離膜の設計指針を提案する。この膜は、有機溶媒中で全く膨潤しない素材でできた多孔基材の孔中を別のポリマーで埋めた構造を持つ。充填ポリマーの溶媒に対する相互作用の差（溶解性の差）により選択性を発現し、充填ポリマーを取り巻く基材のマトリックスによりその膨潤を抑えることができる。このような構造を持つ膜を本研究ではフィリング重合膜と名付けた。

本研究はここから3部に分かれる。①第1章で提案したフィリング重合膜の作成、②膨潤抑制効果と分離性能の関係および膜透過性の予測、③膜溶解性と分離性能の関係をそれぞれ検討し、任意の分離系に適した構造および溶解性を持つPV膜を設計する。

第1部は第2,3章より構成される。第2章において提案したフィリング重合膜の作成法について検討する。具体的には、プラズマグラフト重合法により提案したフィリング重合膜が作成できることを確認し、その構造を検討する。

第3章では、フィリング重合機構を考察する。本来、表面反応性であるプラズマグラフト重合法では、多孔性基材の孔中にグラフト重合相は形成しないと報告されてきたが、本研究において孔中にもグラフト重合相が形成することを発見した。この特異な重合機構を考察する。

4,5,6章よりなる第2部では、フィリング重合膜の膨潤抑制効果およびパーバレーション(PV)透過性について検討する。第4章では、フィリング重合膜の膨潤抑制効果とPV分離性能の関係を考察する。

第5章において基材の弾性力およびフィリング重合体の溶解力をそれぞれ検討することにより、フィリング重合膜の膨潤挙動を定量的に表わす式を導出し、計算値と実験値の比較

を行う。また、通常の架橋膜とフィリング重合膜による膨潤抑制効果の違いについても比較する。

第6章では、フィリング重合膜の膨潤挙動および拡散性を予測することにより、PV透過性を予測する。溶媒とポリマーとの相互作用についてはUnifac-FV理論を、ポリマーの膨潤度と溶媒の相互拡散係数の関係についてはFree Volume理論をそれぞれ適用し、フィリング重合膜の膨潤挙動、拡散性およびPV透過性を予測する。また、フィリング重合膜の膨潤度とPV透過性の関係についても考察する。

第3部は第7,8章により構成され、任意の分離系に適した溶解性を持つ重合膜の設計を目的とする。膜による溶媒分離において、選択性は一般に膜と溶媒との溶解性の差により発現する。従って分離系に適した溶解性を膜に付与することが重要となる。第7章では選択性を発現するフィリング重合体の溶解性をハンセンパラメーターにより表現し、分離性能との関係を検討する。

第8章において、フィリング重合体の溶解性を制御することにより、それぞれの分離系に適した溶解性を持つ重合膜を設計する。フィリング重合体を共重合ポリマーにし、その組成変化により溶解性を制御する。その溶解性変化はハンセンパラメーターにより予測する。また、このフィリング共重合体膜の構造およびPV分離性を考察する。

第9章では、本研究の総括および今後の課題を記す。

第1章
新しい有機溶媒分離膜の提案

第1部

第2部

第3部

第2章
プラズマグラフト重
合法によるフィリン
グ重合膜の作成

第4章
フィリング重合膜の
膨潤抑制効果と分離
性能の考察

第7章
ハンセンパラメータ
ーによるフィリング
重合膜の溶解性評価
と分離性能の考察

第3章
プラズマグラフト
フィリング重合機
構の考察

第5章
フィリング重合膜
膨潤挙動の定量的
考察

第6章
フィリング重合膜
PV透過性の予測

第8章
溶解性制御に基づく
フィリング共重合体
膜の設計

第9章
総括

本論文の構成

第1章. 緒論

1. 1 研究の背景

膜による分離技術は、様々な分野に応用され、実用化している。その中でも液-液混合物分離技術は大いに期待されている分野の一つであるが、限られた系にしか用いられていないのが現状である。最近になって、パーペーパーレイション (PV) 法による共沸混合物からの脱水技術が実用化され、膜による溶媒分離技術の低コスト、省エネルギー性が証明された。95%エタノールから脱水し、99.5%エタノールを得るときにかかるエネルギーおよびコストをPV法、蒸留法および吸着法について比較した例を表1-1に示す(Baker, 1990)。PV法の有利性がこの表からも分かる。しかし、より大きな用途があると考えられる非水系有機溶媒分離技術においては、ほとんど実用化するめどがたっていない。この最大の原因は高い選択分離性能および耐久性を持つ膜が開発されていないことにある。

膜による分離法としては、図1-1に示すようなPV法、蒸気透過法および逆浸透法の3種が挙げられる。PV法は膜に対し供給側を液、透過側を減圧気化することにより膜中での濃度差を駆動力として透過する方法であり、一方蒸気透過法は供給側を蒸気とし、透過側を同様減圧して濃度差を駆動力として透過する方法である。両法とも供給側溶媒の活量が等しければ、基本的には同じ分離性能が得られると考えられる。逆浸透法は供給側も透過側も液とし、供給側を加圧することにより圧力差を駆動力として透過する方法である。一般に逆浸透法では透過において相変化を伴わず、エネルギー的にはPV法よりも有利であると考えられるが、浸透圧の影響で高い分離性能が得られないという欠点もある。

これら3種の透過機構は、いずれも溶媒分子が膜高分子鎖中に溶解しながら膜中を拡散して透過する。従って膜に耐圧性さえあれば、高い選択分離性能を持つPV膜は、逆浸透法においてもある程度高い分離性能を示すはずである。現在のところ膜による有機溶媒分離においては、高い分離性能を持つ膜の開発が最大の課題であり、高い選択分離性能を示すPV法による性能試験が一般に検討されている。

1. 2 膜による溶媒分離に関する既往の研究

1.2.1 有機溶媒分離膜開発の始まり

人工膜による有機溶媒分離技術の可能性は30年以上前にBinningら(1961)によって示唆されている。その後もしばらくの間PV法による有機溶媒分離は研究されていたが、実用化されることなく終了している。この理由としてポリエチレン(Huang and Lin, 1968)、ポリブ

ロピレン(Kucharski and Stelmaszek, 1967)のような市販されている膜では高い選択性が得られなかったこと、PV法技術が確立されていなかったことが挙げられる。

1.2.2 水/有機溶媒分離膜の開発

1) 脱水管

最も一般的な有機溶媒、例えばアルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類等は全て水のある程度溶解する。これらの溶媒を化学反応に用いる場合極めて高い純度が要求されるが、これら溶媒の多くは水と共沸混合物を形成し、蒸留分離することが困難となる。たとえばエタノール/水系は1気圧でエタノール組成95.6wt%、温度78.2℃で共沸となる。そこで共沸点の生じないPV法を用いて、微量の水をこれら溶媒から除去することが考えられる。

西ドイツGFT社はポリアクリロニトリル(PAN)非対称膜の表面にポリビニルアルコールをコーティングし、マレイン酸で架橋した複合膜を製造した。この膜は平膜であり、現在この膜を用いたプラントは、世界中で100プラント以上稼働している。他に溶剤からの脱水管としては、British Petroleum社やTexaco社でも独自の膜を実用化している(Baker, 1990)。

その他にも脱水管として多くのポリマーが検討され、また多くの複合膜が開発されている。例えば、電子線グラフト重合法を用いた重合膜が検討されている。ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)フィルムに、極性の強いN-ビニルピロリドンおよび4-ビニルピリジン電子線を用いてグラフト重合した膜を作成した(Aptel et al., 1972; 1974a; 1974b; 1976; Neel et al., 1983; 1985)。この膜は、多くの有機溶媒水溶液から水を選択的に透過し、その透過機構も検討されている。また同様に、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)およびポリフッ化ビニルなど各種フッ素化ポリマーの無孔性基材にN-ビニルピロリドンを重合して、分離膜を開発し、水/エタノール混合物から水を選択的に透過している(Fuehrer and Ellinghorst, 1981; Vierkotten and Ellinghorst, 1983; Niemoller and Ellinghorst, 1987a; 1987b; 1988)。この重合法では膜断面方向にグラフト重合相が均一に重合したとき、高い選択透過性が得られる。これら以外にもキトサン膜、イミド膜など多くの水選択性の有機高分子膜が開発されている。

無機/有機の複合膜によるPV膜の開発も検討されている。無機多孔質薄膜や多孔質ガラスにハイドロゲルなどの有機物を複合した膜を作成し、多くの有機溶媒水溶液から水を選択的に透過している(Sakohara et al., 1990; Kitao and Asaeda, 1990; Tsuji et al., 1990)。

2) エタノール選択透過性膜

再生可能な資源であるバイオマスからのアルコール製造に関して、蒸留に替わる膜分離

法が注目されている。発酵によるアルコール製造を考えた場合、発酵により生成する10%程度のアルコール水溶液からアルコールを濃縮しなければならない。低濃度のアルコールを濃縮する際には、アルコールを透過濃縮する方が水を透過除去するよりもエネルギー的に有利になることが予想される。そこで低濃度エタノール水溶液からのエタノール選択透過膜の開発が活発に行われてきた。

パーバレーション法によりエタノールを選択的に透過する素材として、ポリジメチルシロキサン (PDMS) (Kimura and Nomura, 1983) およびポリトリメチルシリルプロピン (PTMSP) (Masuda et al., 1986) が挙げられる。しかしこれら単独の膜では分離性、安定性が不十分であり、Hennepeら(1987)はPDMS膜中にゼオライトを埋め込んだ膜を開発し、高い選択性を示している。日本でも相模中央研究所の一連の研究(Ishihara, 1986; 1988; Nagase et al., 1990; 1991)により、PTMSPにPDMSまたは様々な側鎖を導入することにより高いエタノール選択性を示す膜が開発された。PTMSP膜は、逆浸透法においてもエタノール選択性を発現することが確認されている(Tanimura et al., 1990)。しかしながら現在のところ膜の安定性または選択性などに問題があり、実用化していない。

3) 排水中からの溶剤除去および回収膜

産業排水中に微量含まれるトリハロメタン、トリクロロエチレンなどに代表される有害有機化合物の生物濃縮性および慢性毒性が、近年大きな社会問題となっている。地下水におけるトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンなど有機塩素化合物濃度の増加が確認されているが、この原因として、半導体洗浄およびドライクリーニング処理からの排水などが考えられ、その効率的な除去法の確立が急がれている。

水中に微量含まれる有害有機塩素化合物の除去方法として、装置体積が小さく連続処理が可能であり、さらに適用濃度範囲の広い、膜による分離法が期待される。膜を用いた例として、汚染物質を阻止し純水だけを透過させて分離する逆浸透法やPV法の研究が行われているが、極微量の汚染物質を除去する場合には、水を透過するよりも汚染物質を選択的に透過する方が効率がよくと予想される。このため有機物を選択的に透過する膜を用いた、PV法による除去が注目されている。

PV法を用いた水中溶解有機物除去は、多くの研究者により検討されている(Boddeker et al., 1990a; 1990b; Brun et al., 1985; Lee et al., 1989a; Lee et al., 1989b; Ito et al., 1990; Hoshi et al., 1991)。Blumeら(1990)は、コスト計算することによりPV法による除去が、他の分離法と十分に競争できることを示した。このコストは膜性能に依存し、より高い性能を持つ膜を開発できればそのコストはさらに低減できる。

排水からの溶剤回収を目的として、Membrane Technology Research社では5000-10000 g allon/dayのスケールのPVプラントを既に実用化している(Baker, 1990)。

1.2.3 非水系分離膜の開発

膜による有機溶媒/有機溶媒分離は非常に大きな市場を持つものの、膜分離技術の中でも最も遅れている分野の一つである。共沸混合物や沸点の近い混合物の場合、現行の蒸留法よりも膜分離法の方が有利であることは容易に想像できるが、実用化には殆ど至っていない。この原因は、選択性が高く耐久性のある膜の開発および耐溶剤性の高いモジュール開発の遅れにある。

1) ベンゼン/シクロヘキサン分離膜

ベンゼン/シクロヘキサンは非常に蒸留分離困難な系で、50wt%付近に共沸点が存在する。Huangら(1968)、Kucharskiら(1967)、McCandlessら(1973; 1974)はポリエチレン、ポリプロピレンおよびPVdFフィルムを用い、PV法による分離実験を行ったが、いずれも高い分離性を示さなかった。

Rautenbach and Albrecht(1984; 1985a; 1985b)はポリエチレン膜を用いたベンゼン/シクロヘキサン系の分離実験結果を基にプロセス設計を行い、PV法と従来法とのコスト比較を行っている。従来からの分離法は二塔式のフルフラールを用いる抽出蒸留法である。この結果では、ポリエチレン膜は選択性が低いために従来法よりもPV法の方がコスト的に不利となっているが、PV法を従来からの抽出蒸留法と併用することにより、従来よりも20%程度のコストが削減できるとしている。

Cabassoら(1974a; 1974b; 1974c; 1979; 1983)はベンゼンには親和性があるがシクロヘキサンには親和性のないポリフォスフォネイトおよびポリフォスフェイト誘導体と、どちらにも親和性のないセルロースアセテートをブレンドした後、キャスト法により製膜した膜を作成した。この膜は高いベンゼン選択透過性を示すが、実用化には至っていない。この膜を用いて抽出と膜分離法を併せたパーストラクション法による検討も行われている(Acharya et al. 1988)。

以上のようなPV法によるベンゼン/シクロヘキサン系の分離結果は、Acharyaら(1988)によってまとめられている。

2) その他の非水系分離膜

AptelおよびNeelら(Aptel et al., 1972; 1974a; 1974b; 1976; Neel et al., 1983; 1985)は、PTFEフィルムにN-ビニルピロリドンおよび4-ビニルピリジンを用いてグラフト重合した膜を用い、非水系共沸混合物の多くの系に対しPV分離実験を行っている。アルコール/アルカン系については高い分離性が得られたが、アルコール/エステル類、アルコール/ケトン類、アルコール/芳香族類については高い分離性が得られなかった。また、基材を多孔性にした場合、分離性が低下すると報告している。

Ellinghorstら(1987c)は電子線およびプラズマを用いて以下の3種類の方法により分離膜を開発し、ベンゼン/*n*-ヘキサンおよびクロロホルム/*n*-ヘキサン系をPV法により分離している。

- ①前照射電子線グラフト重合法を用い無孔性の含ふっ素フィルムの中にビニリアセテートまたはメチルアクリレートなどをグラフト重合した。
- ②多孔性のPVdFおよびPANを支持材とし、その上に反応性モノマーおよび架橋剤をコーティングした後、電子線を照射することにより架橋構造を持ったち密層を作成した。
- ③プラズマ重合法により多孔性のPAN支持材の上に、種々のモノマーガスを導入しながら重合および堆積させ、ち密層を形成させた。

それぞれの方法の概念図を図1-2に、PV分離実験結果を表1-2に示す。いずれの方法で作製した膜も、ベンゼンまたはクロロホルムを選択的に透過し、高い分離性能を示している。なかでもプラズマ重合法で作製した膜は、電子線を使った2つの方法で作製した膜よりも分離性は良いが、透過流速は低くなっている。これは高架橋構造のためと報告している。

Schneider(1987)は含ふっ素高分子基材を電子線グラフト重合法により改質し、ベンゼン/*n*-ヘキサンを分離している。Park and Ruckensein(1989)は疎水性のポリスチレンと親水性のポリアクリルアミドをエマルジョン重合法により重合し、キャストして相分離構造を有する膜を作成している。この膜はトルエン/シクロヘキサン系からトルエンを選択的に透過する。Larchetら(1983; 1984)はポリブタジエン/アクリロニトリル膜およびポリブタジエン/スチレン膜によりベンゼン/ヘプタン分離を行い、ベンゼンを選択的に透過した。

PV法による異性体分離を検討した例もある。Shikonia and McCandless(1978)はPVdF膜を用いて*o*-/*p*-キシレン系を、Mulderら(1982)はセルロース膜を用いて*o*-/*m*-/*p*-キシレン系の分離を行ったが、いずれも*p*-キシレンが選択的に透過した。しかし選択性は非常に小さかった。

非水系のPV分離について実用化された例は非常に少ないが、成功例としてメタノール/メチルtertブチルエーテル(MTBE)系が唯一挙げられる。ガソリン添加剤であるMTBEはメタノールとイソブテンから合成され、反応後の液からメタノールが回収される。しかしながらメタノールはイソブテンともMTBEとも共沸混合物となるため、蒸留分離は困難であった。Air Products社は、図1-3に示すように蒸留塔にセルロース膜を用いたPV装置を組み合わせることで、低コスト化に成功した。しかしこの膜では供給液中のメタノール濃度が6%以上になると、膜の膨潤のため選択性が得られなくなるという欠点がある(Baker, 1990)。

この他、有機蒸気分離(Feng et al., 1991)、逆浸透法による分離(Nomura et al., 1979; Ozawa, 1988)、中空糸状PV膜の試験(Masawaki et al., 1992)なども行われている。

このようにPV法による有機溶媒分離について多くの膜が開発され検討されているが、ま

だ実用化に至った例は、メタノール/MTBE分離などごく小數に限られている。実用化を期待される分離対象系についても、キシレン異性体やMTBE反応系などごく小數の系を除いて明確に決まっておらず、研究開発においては現在のところ蒸留分離困難な系が対象として選ばれている。従って分離対象系を固定せず、任意の分離系に対して最適な分離膜を開発できる設計指針およびその指針に沿った作製法の確立が必要である。

1. 3 有機溶媒分離膜開発の問題点

一般に、分離特性は膜内拡散過程よりも膜への溶解過程によって、より強く支配される。つまり膜素材に対する供給液成分間の溶解性の差を広げれば、高い選択性が発現することになる。しかし膜素材の透過成分に対する溶解性を高めても、一般に高い選択性が得られない。この理由は、膜が膨潤してしまい分子鎖凝集力の低下に伴う可塑化が生じ、この広くなった分子鎖間隙を通して本来溶解性の低い成分も透過してしまうためである。従って高い選択性を持つ有機溶媒分離膜を設計するためには、分離系に適した溶解性を膜高分子に付与すること、および膜の膨潤を抑えることの2点が重要となる。

1. 4 新しい有機溶媒選択分離膜の提案

本論文において膜溶解性を制御でき、膜の膨潤を抑制できる構造を持つフィリング重合膜を提案する。全ての有機溶媒に膨潤しない素材でできた多孔膜の細孔を、特定成分にだけ溶解性を有するポリマーで充填する。この膜は充填ポリマーの溶解性により選択性を発現し、多孔膜基材骨格によりその膨潤を抑える。フィリング重合膜の概念図を図4に示す。本重合膜の特徴は、選択性発現に必要な溶解性の差と膨潤抑制効果をそれぞれフィリング重合体と基材骨格に分担させることにある。それぞれの効果は、フィリング重合体組成および基材弾性力を変化させることにより制御でき、任意の分離系に適した膜を設計することができるはずである。

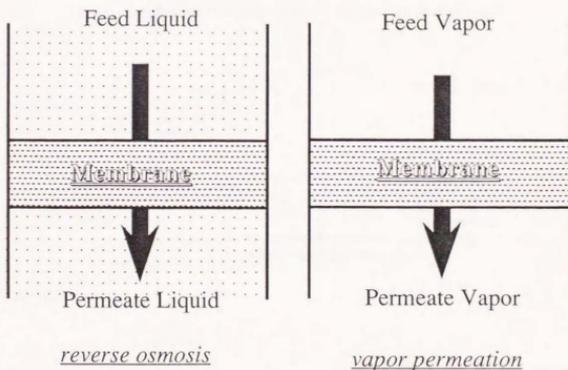
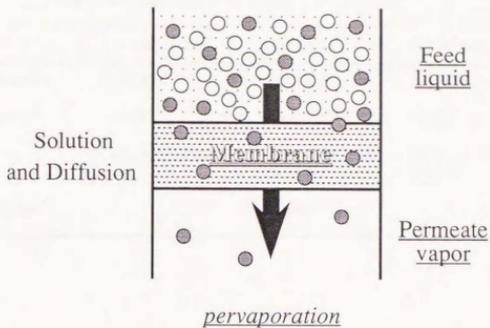


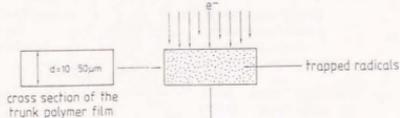
Figure 1-1. Schematic diagram of membrane separation systems.

Table 1-1. Separation options for small scale ethanol/water
(Basis: 1000 l/day, 99.5 wt% ethanol) (Baker, 1990).

	Pervaporation	Distillation	Adsorption
System cost	\$ 75000	\$140000	\$ 90000
Pumps	3 kW	2 kW	2 kW
Steam	45 kg/h 1.8 bar	70 kg/h 7.3 bar	90 kg/h 7.3 bar 220 °C
Entrainer	---	3 l/day	--

1) *Preirradiation grafting technique.*

1. Step: irradiation of the polymer film with fast electrons (150 - 200 keV)



2. Step

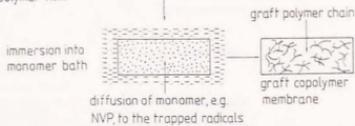
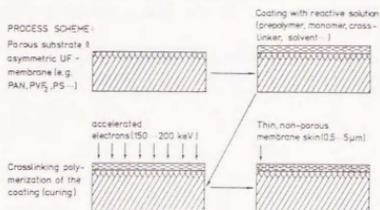


Figure 1-2. Pervaporation membrane preparation scheme by Ellinghorst et al. (1987).

2) *Radiation induced crosslinking technique.*



3) *Plasma polymerization technique.*

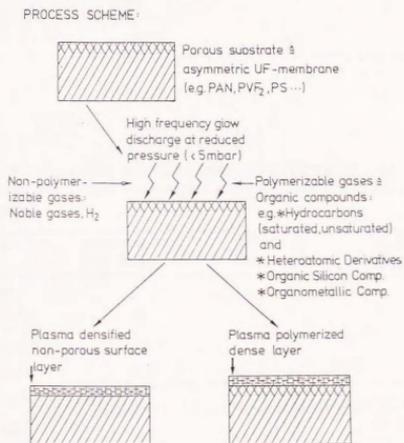


Figure 1-2. Pervaporation membrane preparation scheme by Ellinghorst et al. (1987).

Table 1-2(a). Pervaporation results of benzene/n-hexane system adapted from Ellinghorst et al.(1987). (Feed temperature was 45 °C, and benzene concentration in feed was 50 wt%.)

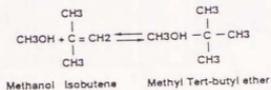
membrane	n-hexane conc. %in perm.	separation factor	permeation rate [kg/m ² hr]
<i>technique 1</i>			
PVF ₂ -g-VAC	8	12	0.04
PVF-g-MA	6	15	0.02
<i>technique 2</i>			
PAN-c-3	6	16	0.02
PAN-c-4	14	6	0.3
PAN-c-5	15	6	0.45
PAN-c-6	19	4	0.91
<i>technique 3</i>			
PAN-pp-2	~3	~32	~0.015

Table 1-2(b). Pervaporation results of chloroform/n-hexane system adapted from Ellinghorst et al.(1987). (Feed temperature was 45 °C, and chloroform concentration in feed was 72 wt%.)

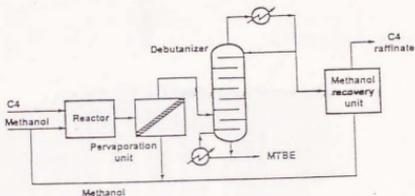
membrane	n-hexane conc. %in perm.	separation factor	permeation rate [kg/m ² hr]
<i>technique 1</i>			
PVF ₂ -g-VAC	6	7	2.5
PVF-g-VIMA	2.6	15	0.1
PVF-g-MA	4.5	8	1
PVF-g-VPY	9.3	5	1.6
<i>technique 2</i>			
PAN-c-7	3.7	10	1.2
PAN-c-8	4.8	8	5.2

NVP: n-vinylpyrrolidone, VIMA: n-vinylmethylacetamide, VAC: vinylacetate, VPY: 4-vinylpyridine, MA: methylacrylate, PVF : poly(vinylidene fluoride), PVF: poly(vinyl fluoride), PAN: poly(acrylonitrile)

MTBE Reaction Chemistry



Pervaporation Process before Debutanizer



Pervaporation on Debutanizer Sidedraw

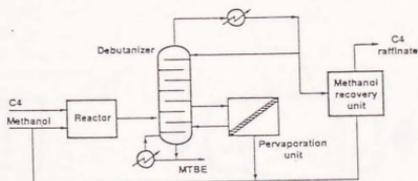


Figure 1-3. Methods of integrating pervaporation membranes in the recovery of methanol from MTBE production process (Baker, 1990).

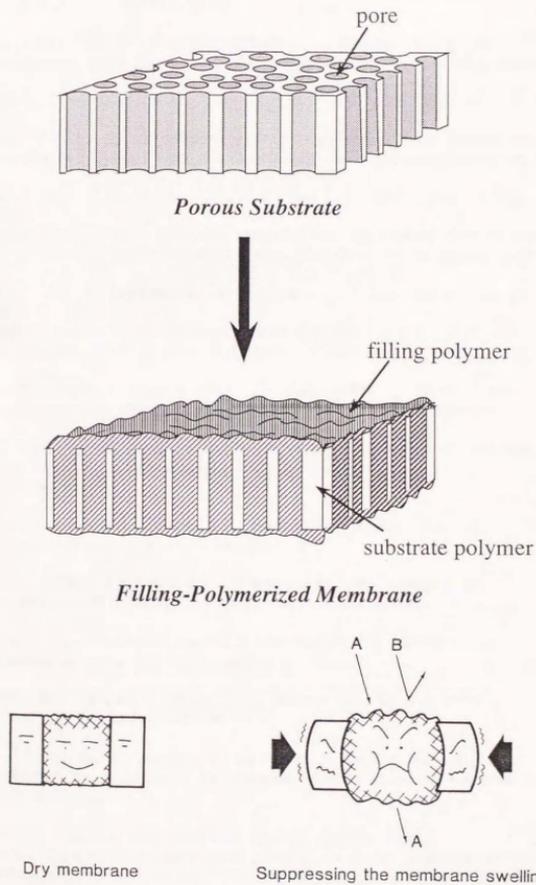


Figure 1-4. Concept of Filling-Polymerized Membrane.

第1章 引用文献

- Acharya H.R.; Stern S.A.; Liu Z.Z.; Cabasso I., *J. Membrane Sci.*, **37**, 205-232 (1988).
"Separation of liquid benzene/cyclohexane mixtures by perstruction and pervaporation."
- Apfel P.; Cuny J.; Jozefowicz J.; Morel G.; Neel J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1061-1076 (1972).
"Liquid transport through membranes prepared by grafting of polar monomers onto poly(tetrafluoroethylene) films. 1. Some fractionations of liquid mixtures by pervaporation."
- Apfel P.; Cuny J.; Jozefowicz J.; Morel G.; Neel J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 351-364 (1974a).
"Liquid transport through membranes prepared by grafting of polar monomers onto poly(tetrafluoroethylene) films. 2. Some factors determining pervaporation rate and selectivity."
- Apfel P.; Cuny J.; Jozefowicz J.; Morel G.; Neel J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 365-378 (1974b).
"Liquid transport through membranes prepared by grafting of polar monomers onto poly(tetrafluoroethylene) films. 3. Steady-state distribution in membrane during pervaporation."
- Apfel P.; Challard N.; Cuny J.; Neel J., *J. Membrane Sci.*, **1**, 271-287 (1976).
"Application of the pervaporation process to separate azeotropic mixtures."
- Baker R.W., *Membrane Separation Systems, A Research Needs Assessment-Final Report, Vol.2. U. S. Dept. of Energy, Chapter2* (1990).
"Pervaporation."
- Binning R.C.; Lee R.C.; Kennings J.F.; Martin E.C., *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 45-50 (1961).
"Separation of liquid mixtures by pervaporation."
- Blume I.; Wijmans J.C.; Baker R.W., *J. Membrane Sci.*, **49**, 253-286 (1990).
"The separation of dissolved organics from water by pervaporation."
- Boddeker K.W.; Bengtson G.; Bode E., *J. Membrane Sci.*, **53**, 143-158 (1990a).
"Pervaporation of low volatility aromatics from water."
- Boddeker K.W.; Bengtson G.; Pingel H., *J. Membrane Sci.*, **54**, 1-12 (1990b).
"Pervaporation of isomeric butanols."
- Brun J.P.; Larchet C.; Bulvestre G.; Auclair B., *J. Membrane Sci.*, **25**, 55-100 (1985).
"Sorption and pervaporation of dilute aqueous solutions of organic compounds through polymer membranes."
- Cabasso I., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**, 313-319 (1983).
"Organic liquid mixtures separation by permselective polymer membranes. 1. Selection and characteristics of dense isotropic membranes employed in the pervaporation process."
- Cabasso I.; Jagur-Grodzinski J.; Vofsi D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1969-1986 (1974a).
"Synthesis and characterization of polymers with pendent phosphonate groups."

- Cabasso I.; Jagur-Grodzinski J.; Vofsi D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 2117-2136 (1974b).
"Polymeric alloys of polyphosphonates and acetyl cellulose. 1. Sorption and diffusion of benzene and cyclohexane."
- Cabasso I.; Jagur-Grodzinski J.; Vofsi D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 2137-2147 (1974c).
"A study of permeation of organic solvents through polymeric membranes based on polymeric alloys of polyphosphonates and acetyl cellulose. 2. Separation of benzene, cyclohexane, and cyclohexane."
- Cabasso I.; Tran C.N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 2967-2988 (1979).
"Polymer alloy membrane. 1. Cellulose acetate-poly(bromophenylene oxide phosphonate) dense and asymmetric membranes."
- Ellinghorst G.; Niemoller A.; Scholz H.; Scholz M.; Steinhauser H., "Proceedings of second international conference on pervaporation processes in the chemical industry", pp. 79-99 (1987).
"Membranes for pervaporation by radiation grafting and curing and by plasma processing."
- Fuehrer J.; Ellinghorst G., *Die Ang. Makro. Chem.*, 93, 175-187 (1981).
"Radiation initiated grafting on fluoro polymers. 1. Grafting of n-vinylpyrrolidone on poly(vinyl fluoride) by accelerated electrons."
- Feng X.; Sourirajan S.; Tezel H.; Matsuura T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 1071-1079 (1991).
"Separation of organic vapor from air by aromatic polyimide membranes."
- Hennepe H.J.C.; Bargeman D.; Mulder M.H.V.; Smolders C.A., *J. Membrane Sci.*, 35, 39-55 (1987).
"Zeolite-filled silicone rubber membranes. Part I. Membrane preparation and pervaporation results."
- Hoshi M.; Saito T.; Higuchi A.; Nakagawa T. *Sen-i Gakkaishi*, 47(12), 644-649 (1991).
"Separation of aqueous organic solvents through crosslinked poly(acrylate-co-acrylic acid) membranes by pervaporation."
- Huang R.Y.M.; Lin V.J.C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 12, 2615-2631 (1968).
"Separation of liquid mixtures by using polymer membranes. 1 Permeation of binary organic liquid mixtures through polyethylene."
- Ishihara K.; Kogure R.; Matsui K., *高分子論文集*, 43, 779-785 (1986).
"Separation of ethanol through styrene-dimethylsiloxane graft copolymer membranes by pervaporation."
- Ishihara K.; Kogure R.; Matsui K., *高分子論文集*, 45, 653-659 (1988).
"Polymerization ability of perfluoroalkoxy group substituted styrene derivatives and their surface characteristics."
- Ito A.; Iizuka T.; Fujii M.; Tozawa O., *化学工学論文集*, 16, 1269-1273 (1990).
"Removal of dissolved chlorinated hydrocarbon solvents in water by pervaporation."

- Kimura S.; Nomura T. 膜, 8, 177-183 (1983).
"Pervaporation of organic substance water system with silicone rubber membrane."
- Kitao S.; Asaeda M. J. Chem. Eng. Japan, 23, 367-370 (1990).
"Separation of organic acid/water mixtures by thin porous silica membrane."
- Kucharski M.; Stelmaszek J. Int. Chem. Eng., 7, 618-622 (1967).
"Separation of liquid mixtures by permeation."
- Larchet C.; Brun J.P.; Guillou M. J. Membrane Sci., 15, 81-96 (1983).
"Separation of benzene-n-heptane mixtures by pervaporation with elastomeric membranes. 1. Performance of membranes."
- Larchet C.; Bulvestre G.; Guillou M. J. Membrane Sci., 17, 263-274 (1984).
"Separation of benzene-n-heptane mixtures by pervaporation with elastomeric membranes. 2. Contribution of sorption to the separation mechanism."
- Lee Y.W.; Bourgeois D.D.; Belfort G. ibid., 44, 161-181 (1989a).
"Sorption, diffusion, and pervaporation of organics in polymer membranes."
- Lee G.-T.; Krovvidi K.R.; Greenberg D.B. J. Membrane Sci., 47, 183-202 (1989b).
"Pervaporation of trace chlorinated organics from water through irradiated polyethylene membrane."
- Wasawaki T.; Ohno T.; Taya M.; Tone S. J. Chem. Eng. Japan, 25, 257-262 (1992).
"Separation of butanol from butanol-oleyl alcohol mixture by pervaporation with poly(dimethylsiloxane) hollow-fiber membrane."
- Wasuda T.; Tang B.-Z.; Higashimura T. Polymer J., 18, 565-567 (1986).
"Ethanol-water separation by pervaporation through substituted-polyacetylene membranes."
- McCandless F.P. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 12, 354-359 (1973).
"Separation of aromatics and naphthenes by permeation through modified vinylidene fluoride films."
- McCandless F.P.; Alzheimer D.P.; Hartman R.B. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 13, 310-312 (1974).
"Solvent membrane separation of benzene and cyclohexane."
- Michaels A.S.; Baddour R.F.; Bixler H.J.; Choo C.Y. Ind. Eng. Chem., Pro. Des. Dev., 1, 14-25 (1962).
"Conditioned polyethylene as a permselective membrane."
- Mulder W.H.V.; Kruit F.; Smolders C.A. J. Membrane Sci., 11, 349-363 (1982).
"Separation of isomeric xylenes by pervaporation through cellulose ester membranes."
- Nagase Y.; Naruse A.; Matsui K. Polymer, 31, 121-125 (1990).
"Chemical modification of polysulphone: 2. Gas and liquid permeability of polysulphone/polydimethylsiloxane copolymer membranes."

- Nagase Y.; Takamura Y.; Matsui K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 185-190 (1991).
"Chemical modification of poly(substituted-acetyrene). 5. Alkylsilylation of poly(1-tri methylsilyl-1-propyne) and improved liquid separating property at pervaporation."
- Neel J.; Nguyen Q. T.; Clement R.; Blanc L. Le. *J. Membrane Sci.*, 15, 43-62 (1983).
"Fractionation of a binary liquid mixture by continuous pervaporation."
- Neel J.; Aptel P.; Clement R., *Desalination*, 53, 297-326 (1985).
"Basic aspects of pervaporation."
- Niemoller A.; Ellinghorst G., *Die. Ang. Makro. Chem.*, 148, 1-18 (1987a).
"Radiation initiated grafting on fluoro polymers. 3 Grafting of n-vinylpyrrolidone in aqueous solution on poly(vinylidene fluoride) films by accelerated electrons."
- Niemoller A.; Ellinghorst G., *Die. Ang. Makro. Chem.*, 151, 49-67 (1987b).
"Radiation initiated grafting on fluoro polymers. 4. Influence of morphology and structure of homogeneous and porous PVF2 films on the preirradiation grafting with n-vinyl-pyrrolidone in aqueous solution."
- Niemoller A.; Ellinghorst G., *J. Membrane Sci.*, 36, 385-404 (1988).
"Radiation-grafted membranes for pervaporation of ethanol/water mixtures."
- Nomura H.; Seno M.; Takahashi H.; Yamabe T., *J. Membrane Sci.*, 5, 189-198 (1979).
"Permeabilities of various polymer membranes toward some aromatic compounds in organic media in the reverse osmosis process."
- Ozawa M., 東京大学卒業論文 (1988).
"逆浸透法による非水系溶液の分離・濃縮"
- Park J.S.; Ruckenstein E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 453-461 (1989).
"Selective permeation through hydrophobic-hydrophilic membranes."
- Ping Z.H.; Nguyen Q.T.; Clement R.; Neel J., *J. Membrane Sci.*, 48, 297-308 (1990).
"Pervaporation of water-ethanol mixtures through a poly(acrylic acid) grafted polyethylene membrane. Influence of temperature and nature of counter-ions."
- Rautenbach R.; Albrecht R., *J. Membrane Sci.*, 7, 203-223 (1980).
"Separation of organic binary mixtures by pervaporation."
- Rautenbach R.; Albrecht R., *J. Membrane Sci.*, 19, 1-22 (1984).
"On the behaviour of asymmetric membranes in pervaporation."
- Rautenbach R.; Albrecht R., *J. Membrane Sci.*, 25, 1-23 (1985a).
"The separation potential of pervaporation. Part1. Discussion of transport equations and comparison with reverse osmosis."
- Rautenbach R.; Albrecht R., *J. Membrane Sci.*, 25, 25-54 (1985b).
"The separation potential of pervaporation. Part2. Process design and economics."

Sakohara S.; Muramoto F.; Sakata T.; Asaeda M., J. Chem. Eng. Japan, 23, 40-45 (1990).
"separation of acetone/water mixture by thin acrylamide gel membrane prepared in pores of thin ceramic membrane."

Schneider W.H., "Proceedings of second international conference on pervaporation processes in the chemical industry", pp.169-175 (1987).

"Purification of anhydrous organic mixtures by pervaporation."

Sikonia J.G.; McCandless F.P., J. Membrane Sci., 4, 229-241 (1978).

"Separation of isomeric xylenes by pervaporation through modified plastic films."

Tanimura S.; Nakao S.; Kimura S., AIChE J., 36, 1118-1120 (1990).

"Ethanol-selective membrane for reverse osmosis of ethanol/water mixture."

Tsuji T.; Otake K.; Konno M.; Saito S., J. Appl. Polym. Sci., 41, 1351-1353 (1990).

"Permeation characteristics of porous glass and hydrogel composite membrane."

Vierkotten D.; Ellinghorst G., Die. Ang. Makro. Chem., 113, 153-168 (1983).

"Radiation initiated grafting on fluoro polymers. 2. Grafting of n-vinylpyrrolidone on copolymers of vinyl fluoride and vinylidene fluoride by accelerated electrons."

第2章 プラズマグラフト重合法による フィリング重合膜の作成およびその構造評価

2. 1 緒言

本研究では、設計指針に沿ったフィリング重合膜作成のために、以下の点を考慮して重合法を選んだ。1) 基材はすべての溶媒中で全く膨潤しない素材を用いるため、既に製膜してある多孔性基材の孔を他のポリマーで埋める方法を用いる。2) 重合前後において基材自身の耐溶媒性および機械的性質を劣化させない。3) 基材とフィリング重合体界面での漏れおよび分離性能の経時変化が起きないように、基材と重合体は化学結合させる。4) 基材孔中にフィリング重合体を十分に充填できる。

これらを考え合わせ、プラズマグラフト重合法を採用した。プラズマはよく知られているように表面処理法であり、照射およびグラフト重合反応により基材自身の内部の性質を変化させない。また、照射グラフト重合法を用いることにより、製膜する必要がなく、基材とグラフト重合体は化学結合しており、しかも重合量を変化させることにより充填ポリマー量を制御できる。しかしながら多孔基材に対し、プラズマグラフト重合法により形成されるグラフト重合相はおもに基材表面部に形成されると報告されており(Hirotsu, 1987a; 1987b; Hirotsu and Nakajima, 1988; Hirotsu and Isayama, 1989)、基材内部の孔を埋めたという例はない。

しかし、本研究では、反応条件または素材を変化させることにより、プラズマグラフト重合法によりフィリング重合膜は作成可能であろうと考えた。

本章の目的は、プラズマグラフト重合法により多孔性基材内部の孔をグラフト重合相で充填した、フィリング重合膜を作成することにある。

2. 2 実験

2.2.1 プラズマグラフト重合膜の作成

1) 素材

基材として2種類の多孔性高密度ポリエチレン (HDPE) 膜 (HDPE1、2) を用いた。孔径、膜厚および空孔率はそれぞれ0.02、0.05 μm 、10、17 μm および52、44%である。これらの基材は常温では、ほとんどの有機溶媒中で全く膨潤しない(Tonen, 1986)。

モノマーとしてメチルアクリレート (MA) を用いた。モノマー濃度を3-5vol%とし、溶媒として水、メタノール、ベンゼンをそれぞれ用いた。基材に形成されるラジカルは空気中

の酸素と反応して消滅してしまうため、モノマー溶液は予め凍結脱気法を繰り返すことにより脱気した。

2) プラズマグラフト重合

プラズマグラフト重合装置を図2-1に示す。アルゴン雰囲気下でHDPE基材にプラズマを照射しラジカルを生成させた後、MAモノマー溶液を液相で接触させグラフト重合反応を行った。照射および重合条件を表2-1にまとめて示す。

反応終了後、重合膜はトルエン中で1昼夜洗浄し、ホモポリマーや未反応モノマーを除いた後、約50℃のオープン中で乾燥した。グラフト重合量は重合前後の重量変化から、単位基材面積当りに重合したグラフトポリマー量 [mg/cm^2] として評価した。

2.2.2 グラフト重合膜の構造評価

重合膜断面方向の構造を把握するために、基材および重合量の異なる重合膜について透過型電顕 (TEM) による断面観察を行った。サンプルはそれぞれマイクロトームで極薄片に切断し、基材孔とグラフト重合相を区別するためにRuO₄で染色した後、TEM観察を行った。

重合膜の全体組成および表面組成を確認するために、透過型のFT-IR/TR法および反射型のFT-IR/ATR法によりそれぞれ分析した。

2. 3 結果と考察

2.3.1 プラズマグラフト重合膜の作成

HDPE2基材にメチルアクリレートをグラフト重合した際のグラフト重合時間と重合量の関係を図2-2に示す。水、メタノールおよびトルエンを溶媒とし、モノマー濃度はそれぞれ3 vol%、5 vol%および5 vol%とした。溶媒により重合速度が大きく影響を受け、特に水を溶媒とした時には他の溶媒よりも重合速度は非常に大きな値を示した。このような溶媒選択性は、モノマーに直接プラズマを短時間照射した後、リビング的に重合するプラズマ開始重合法にもみられる傾向である (Osada, Takase, 1983; Osada et al., 1984; Osada et al., 1983a; Osada et al., 1983b)。HDPE2の単位面積当り重量は0.95 mg/cm^2 なので、水を溶媒としたときには30分間で基材重量の約5倍のMAが重合した。

多孔性基材は不透明であるのに対し重合膜はいずれも透明になった。高密度ポリエチレンおよびポリMAの屈折率はそれぞれ1.55および1.48とほぼ等しく、グラフト重合相が基材孔中に形成されたためと考えられる。

基材としてHDPE1を溶媒として水をそれぞれ用いたときの、グラフト重合速度を図2-3に示す。モノマー濃度が3-5 vol%に増加するにしたがって重合速度も増加した。モノマー濃度を3 vol%としたとき、30分間でHDPE1基材重量の約5倍量のポリMAがグラフト重合しており、HDPE1および2どちらの基材を用いても基材重量当りの重合速度はほぼ等しい値を示した。

2.3.2 グラフト重合膜の構造評価

1) TEM断面観察

HDPE1について基材および重合量0.6-4.3mg/cm²の重合膜断面のTEM写真を図2-4に示す。それぞれRuO₄により、基材の孔およびポリエチレンの結晶間の隙間が黒く染色されている。写真より基材断面には黒く染色された孔が見られるが、重合膜には見あらず、基材の孔がグラフト鎖により埋められていることが分かる。

重合量0.6mg/cm²の膜でも、膜全体にわたって基材にあった黒く染色された孔が見あらずない。反応初期段階からグラフト鎖は、基材内部の孔でも成長していることが分かる。この理由としてモノマーの拡散速度が反応速度に比較して十分速いことが考えられる。

拡大写真より重合膜中央部にある約2μmの白い層はポリエチレンの結晶であることが分かった。この層は基材にはなく、グラフト重合相が膨潤して基材中央部の孔を押しつぶしてできたと考えられる。グラフト重合相は基材表面からだいたい片側3μmの深さまで形成していると考えられる。また、この白い相は重合量の少ない膜でも観察された。

重合量が2mg/cm²以上になると、グラフト重合相が基材表面部にも形成されることが確認できる。

純粋なHDPEおよびポリMAの密度を ρ_0 [g/cm³]、 ρ_1 [g/cm³]、単位重合膜面積中に占める基材およびグラフトポリマーの量をそれぞれ \bar{w}_0 、 \bar{w}_1 [g/cm²]、そしてTEM観察およびマイクロメーターにより測定した膜厚を L [cm]とすると、重合膜の空孔率 ϵ [%]は以下の式より計算できる。

$$\epsilon = \left\{ 1 - \frac{(\bar{w}_0/\rho_0) + (\bar{w}_1/\rho_1)}{L} \right\} \times 100 \quad (2-1)$$

ϵ が0%になったときのグラフト重合相の密度は、純粋なポリMAの密度に等しい。

HDPE1について、重合量と膜厚および空孔率の関係を図2-5に示す。重合量2mg/cm²未満の膜では、重合量の増加に伴い孔が埋まっていく。重合量が2mg/cm²を越えると基材中の孔はグラフト鎖で隙間なく埋められていることが分かる。

HDPE2について重合量と膜厚および空孔率の関係を図2-6に示す。重合量が2.5mg/cm²を越えると基材中の孔はほぼ隙間なく埋められていることが分かる。

2) FT-IR分析

HDPE1について重合量0.51、1.49、2.75mg/cm²の重合膜のTR法による赤外吸収スペクトルを図2-7に示す。720cm⁻¹にポリエチレンに固有なピークが、830cm⁻¹にポリMAに固有なピークがそれぞれ存在する。この2つのピーク比と重合膜中のポリMA/HDPEの重量比との間には

良好な直線関係が得られることを確認した。HDPEIについて重合量0.51、1.49、2.75mg/cm²の重合膜のATR法による赤外吸収スペクトルを図2-8に示す。ATR法によるスペクトル中の720cm⁻¹と830cm⁻¹のピークはいずれも近く、そのもぐり込み深さはあまり変わらない。TR法による検量線を用いてATRスペクトルより、重合膜表面組成を計算した。この条件における赤外線のもぐり込み深さは約2μmである。

重合量とATR法によるピーク比より求めた重合膜表面組成との関係を図2-9に示す。点線は重合膜全体の平均組成を表している。重合量の小さいところでは点線と実線が一致している。基材内部までグラフト重合相が形成されているためと考えられる。重合量が大きくなるに従い表面相でのポリMAが占める割合は重合膜内部のそれよりも大きくなり、重合量が2.5mg/cm²を越えると表面相はポリMAだけで占められている。図2-10の重合量4.3mg/cm²の膜の断面写真より観察される膜表面部の白い相は、基材表面部で成長したグラフト重合相であることが確認できた。重合量が増えると基材内部の孔はグラフト鎖で埋められてしまうため、グラフト鎖は基材内部の孔では成長しにくくなり、基材表面部で優先的に成長している。

3) 面積変化率

重合反応前後における面積変化率(E₀)を以下の式により定義する。

$$E_0 = \frac{A_1 - A_0}{A_0} \quad (2-2)$$

A₀:基材面積、A₁:重合膜面積

HDPEIおよび2基材それぞれについて、重合量とグラフト重合にともなう重合膜の面積変化率の関係を図2-10に示す。どちらの基材に対しても重合量が1.5mg/cm²を越えるとグラフト重合相の成長により基材が引き伸ばされ、重合膜が広がるのが分かる。重合量2mg/cm²以上でも重合量に従ってE₀が増加することより、基材の孔がグラフト重合相で埋まった後も、基材孔中での反応も若干進行することが分かる。

2. 4 結言

プラズマグラフト重合法により多孔性高密度ポリエチレン基材にポリメチルアクリレート重合し、以下の結論を得た。

- 1) 本重合反応は水を溶媒とすることにより、高い重合速度が得られることが分かった。
- 2) グラフト重合相は反応初期段階から基材内部の孔にも形成され、提案したフィリング重合膜は、プラズマグラフト重合法により作成できることが分かった。
- 3) グラフト重合量が増加するに従い、グラフト重合相の空孔率は減少した。また、重合

量がある値以上になると、グラフト重合反応は基材表面部で主に進行した。これは基材に充填されたグラフト重合相の密度が純粋なポリマーの密度とほぼ等しくなり、それ以上基材孔内部での反応が進行しにくくなったためであることが分かった。

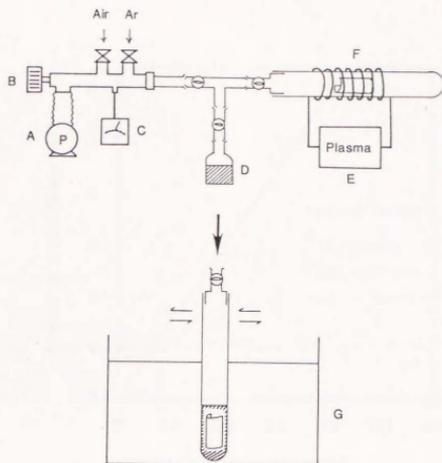


Figure 2-1. Apparatus of plasma-graft polymerization: (A) vacuum pump, (B) vacuum valve, (C) vacuum gauge, (D) monomer reservoir, (E) RF power generator, (F) substrate film, (G) constant-temperature bath.

Table 2-1. Conditions of plasma-graft polymerization.

Plasma treatment

power [w]	time [sec]	atmosphere	pressure [mbar]
10	60	Ar	0.1

Graft polymerization

time [min]	temp. [°C]	solvent	monomer ratio [wt%]
5-70	30	water methanol benzene	3-5

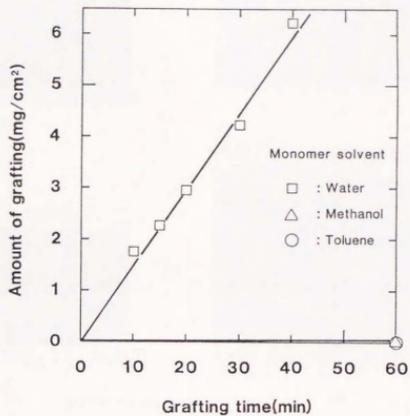


Figure 2-2. Relationship between the grafting time and the amount of grafting using a HDPE2 substrate.

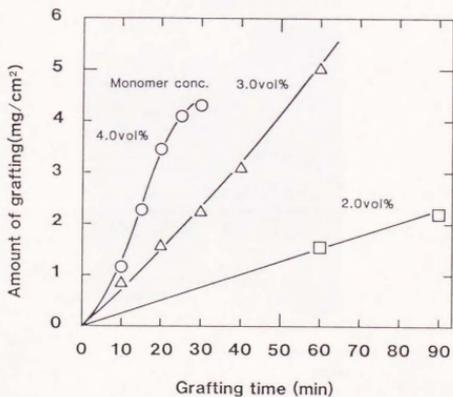


Figure 2-3. Relationship between the grafting time and the amount of grafting using a HDPE1 substrate.

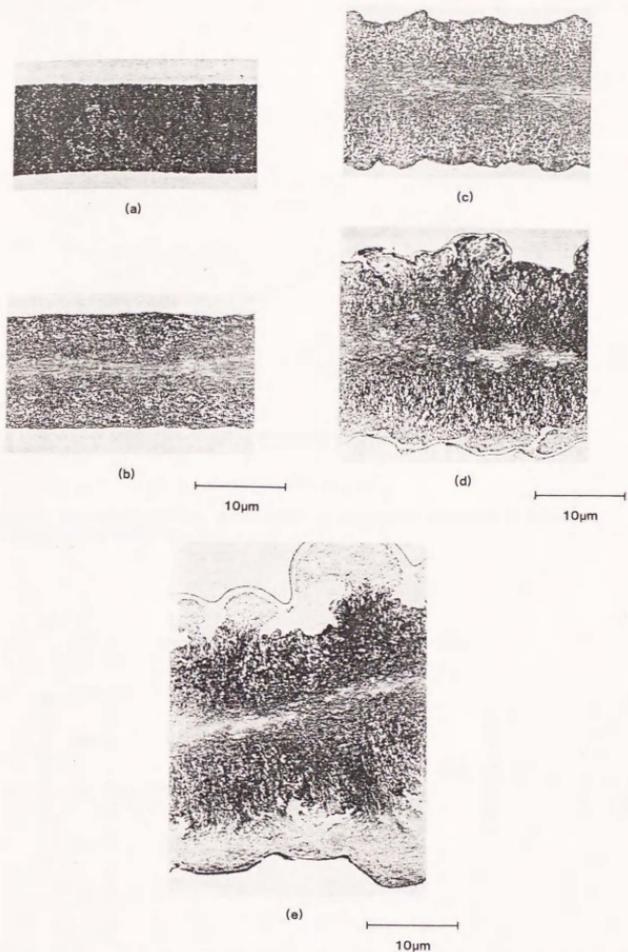


Figure 2-4. Transmission electron microphotographs of membrane cross sections using a HDPE substrate: (a) substrate film, (b) grafting amount of 0.6 mg/cm^2 , (c) 1.4 mg/cm^2 , (d) 2.3 mg/cm^2 , (e) 4.3 mg/cm^2 .

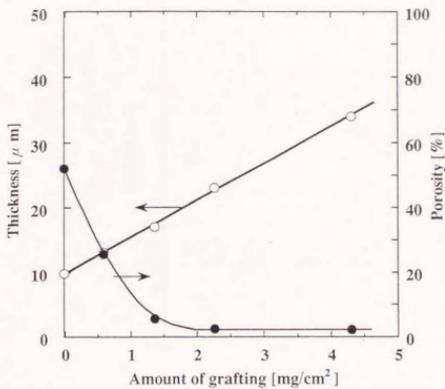


Figure 2-5. Relationships between the amount of grafting and the membrane thickness or porosity using a HDPE1 substrate.

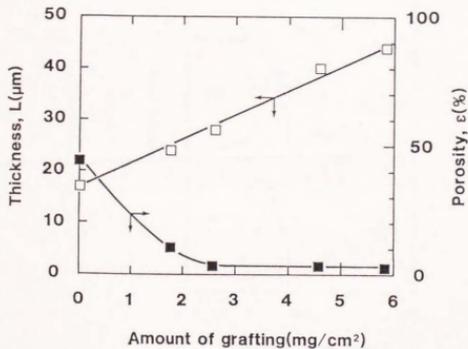


Figure 2-6. Relationship between the amount of grafting and the membrane thickness or porosity using a HDPE2 substrate.

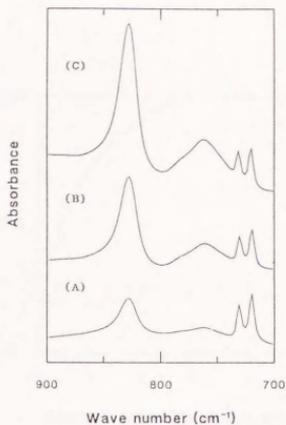


Figure 2-7. FT-IR/TR spectra of grafted membranes using a HDPE1 substrate: (A) grafting amount of 0.51 mg/cm^2 , (B) 1.49 mg/cm^2 , (C) 2.75 mg/cm^2 .

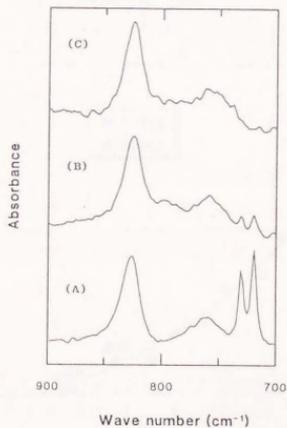


Figure 2-8. FT-IR/ATR spectra of grafted membranes using a HDPE1 substrate: (A) grafting amount of 0.51 mg/cm^2 , (B) 1.49 mg/cm^2 , (C) 2.75 mg/cm^2 .

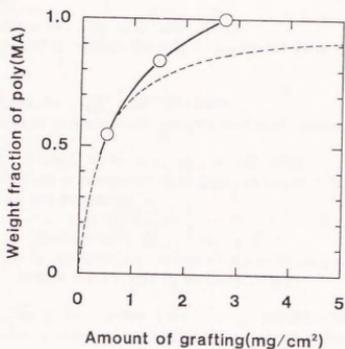


Figure 2-9. Relationship between the amount of grafting and the weight fraction of poly(MA) on the surface of the membrane using a HDPE1 substrate. The dotted line shows the weight fraction of poly(MA) in the whole membrane.

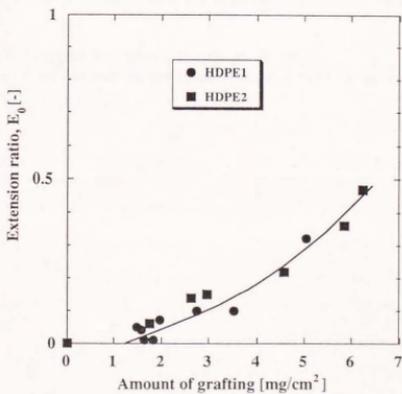


Figure 2-10. Relationship between the amount of grafting and the extension ratio, E_0 .

第2章 引用文献

Catalogue from Tonen Chemical Co. Ltd., (1986).

Hirotsu T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1287-1290 (1987a).

"Graft polymerized membranes of methacrylic acid by plasma for water-ethanol perm-separation."

Hirotsu T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 1159-1172 (1987b).

"Water-ethanol separation by pervaporation through plasma graft polymerized membranes."

Hirotsu T.; Nakajima S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 36, 177-189 (1988).

"Water-ethanol permseparation by pervaporation through the plasma graft copolymeric membranes of acrylic acid and acrylamide."

Hirotsu T.; Isayama M., *J. Membrane Sci.*, 45, 137-154 (1989).

"Water-ethanol separation by pervaporation through plasma-graft-polymerized membranes of 2-hydroxyethyl methacrylate with acrylic acid or methacrylic acid."

Osada Y.; Takase M., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 21, 643-648 (1983).

"Plasma-initiated emulsion polymerization of alkyl acrylates and methacrylates."

Osada Y.; Takase M.; Mizumoto A., *日本化学会誌*, 10, 1685-1692 (1984).

"Plasma-initiated emulsion (O/W, W/O) polymerization and its specific monomer reactivity."

Osada Y.; Iriyama Y.; Takase M., *高分子論文集*, 38, 629-634 (1983a).

"Plasma-initiated solution polymerization and block copolymerization of water-soluble vinyl monomers."

Osada Y.; Takase M.; Iriyama Y., *Polymer J.*, 15, 81-86 (1983b).

"Effects and role of the solvents on the plasma-initiated solution polymerization of vinyl monomers."

第3章 プラズマグラフト フィリング重合機構の考察

3. 1 緒言

3.1.1 プラズマについて

1) プラズマ中のラジカル生成源

低温プラズマとは気体が電氣的または磁氣的に励起されたもので、電子、ラジカル、イオン、中性粒子、紫外線を含む。高分子へのプラズマ照射が与える影響は、これらの効果が合わさったものであると考えられているが、それぞれどのような役割を果たしているのか、分かっていない。

2) 高分子に与えるプラズマおよびその他の照射源による影響

高田ら(1990)はポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(厚さ100 μ m)に対する O_2 プラズマ、紫外線、電子線照射の効果をそれぞれ調べた。その結果プラズマは表面部にだけ影響を及ぼし、そのバルクの特性を失わないのに対し、紫外線および電子線照射では基材内部にまで影響がおよび、バルクの劣下を伴うことを明らかにした。

Yasudaらは図3-1に示すように表面にポリエチレンをコーティングしたガラス棒にプラズマを照射し、ガラス棒に形成されるラジカル量をESR法により計測した(Yasuda, 1976; Morosoff et al., 1976; Yasuda, Hsu, 1977)。結果を表3-1に示すが、ポリエチレンにコーティングされたガラス中にもラジカルが若干生成していた。100Wで20分間水素プラズマを照射したときにガラスに生成するラジカルによるESR強度は、ポリエチレンをコーティングしていないときの約20分の1であった。プラズマ中の電子、イオンおよび励起状態のガス分子などは物質中にあまり浸透できないと考えられるため、ガラス中にラジカルを形成させた因子は紫外線であると考えられている(Hudis and Prescott, 1972; Yasuda, 1976)。次に、図3-2に示すようにガラスまたは石英容器中にガラス試料を入れ、その外からプラズマを照射した。結果を表3-2に示す。紫外線を透過する石英容器を用いた場合には内部にあるガラス試料にもラジカルが形成したが、紫外線を透過しないガラス容器中の試料には形成しなかった。このことから内部に影響を与えるラジカル源は紫外線だとしている(Morosoff et al., 1976)。

朴ら(1991b)はポリエチレンテレフタレート織物(太さ約3.0デニール、60本/インチ)を2-3枚重ね、プラズマ照射によるパーオキシラジカル生成量をDPPH法により測定し、また表面の濡れ性および重量減少量を測定した。その結果、繊維の内側に入り込むにつれ、プ

ラズマ照射による物理化学的变化は著しく弱くなることが分かった。

3) 各種照射源によるグラフト重合

無孔性フィルム基材の場合、電子線によるグラフト重合法では、グラフト重合相は基材内部にまで形成する(Fuehrer and Ellinghorst, 1981; Ishigaki et al., 1981; 1982a; 1982b; Vierkotten and Ellinghorst, 1983; Niemoller and Ellinghorst, 1987a; 1987b)。紫外線照射の場合にも、重合条件によっては基材内部にまでグラフト重合相が形成することが報告されている(Shinbo and Kobayashi, 1971; Hayakawa et al., 1979; Ogiwara et al., 1981; 1985; Kubota et al., 1987; 1990; Kubota and Ogiwara, 1991)。しかしプラズマグラフト重合法の場合、グラフト重合相の形成部は基材表面に限定される(Yagi et al., 1982; Hatada et al., 1981)。

多孔性基材の場合、電子線照射では、グラフト鎖は基材孔内だけでなく基材自身の内部にまで形成する(Kim et al., 1991; Yamagishi et al., 1990)。プラズマグラフト重合法では、グラフト重合相は基材表面部に形成すると報告されてきた(Hirotsu and Isayama, 1989; Yokoyama et al., 1989; Iwata et al., 1991)が、本研究においてグラフト重合相は基材内部の孔にも形成できることが分かっている。

3.1.2 本章の目的

第2章において、本来表面反応性であるプラズマを用いて、そのグラフト重合相が多孔性基材内部の孔にも形成することを発見した。本章ではこの理由を明らかにするため、考えられるグラフト重合機構の可能性を挙げ、検証する。

3.1.3 フィリング重合機構の考えられる可能性

フィリング重合機構の考えられる可能性を以下に示す。

可能性1: プラズマ照射によりラジカルは多孔膜表面にしか形成せず、表面で反応したグラフト鎖が膜内部に向かって成長するため、基材内部の孔にもグラフト重合相が形成する。

可能性2: 基材表面部に生成したラジカルが、基材のC-C結合を伝わって全体に広がり、内部の孔でもグラフト重合相が形成する。

可能性3: プラズマ照射により直接、基材内部にまでラジカルが形成し、基材内部の孔でもグラフト重合相が形成する。

3. 2 実験

3.2.1 接触角測定

1) 無孔性フィルム

無孔性高密度ポリエチレンフィルム(膜厚15 μ m)にプラズマを照射した後、空気と接触させ表面の親水化度を調べた。ベルジャー型の反応器を用い、基盤温度を30 $^{\circ}$ Cに保ち、Ar

雰囲気下0.1mbar、照射電力10-20W、照射時間1-10分間で処理した。一部の基材は直ちに水に浸し保存した。その後、照射基材の25℃における水との接触角を測定した。水に浸積した膜は、表面の水を拭き取った後、測定を行った。

2) 重ね合わせた多孔性薄膜

多孔性HDPE4基材(膜厚約1 μm)を5枚重ね合わせ、その外周を熱接着した。この重ね合わせた基材にプラズマを照射した後、空気と接触させた。その後直ちに1枚1枚に分け、水に浸積させた。しばらく後に表面の水を乾いたワイパーで拭き取り、25℃における水との接触角を測定した。本章における以降の実験でのプラズマ照射は、いずれも外部誘導式反応器によりAr雰囲気下、圧力0.1mbar、10Wで60秒間おこなった。

3.2.2 DPPH法によるラジカル量の測定

1) 基材に形成されるラジカル量の定量

HDPE3および4基材(膜厚5 μm 、1 μm)にプラズマを照射し、予め脱気しておいたDPPHベンゼン溶液と30℃で反応させ、DPPH濃度を吸光度計により測定した。紫色のDPPHはラジカルと一対一で反応し、無色になる。DPPHとラジカルの反応スキームを図3-3に示す。波長520nmにおけるDPPHの吸光度係数は $1.14 \times 10^4 \text{ l/mol cm}$ である(Piao et al., 1991b)。

2) 基材に形成されるパーオキシラジカル量の定量

基材に形成したラジカルは空気と接触するとパーオキシラジカルに変換し、パーオキシラジカルの一部はパーオキシド基に変換する。パーオキシド基は高温で分解し、パーオキシラジカルに変換するので、形成したパーオキシド基の量をDPPH法により測定することができる(Piao et al, 1991b)。反応スキームを図3-4に示す。したがってパーオキシド基の定量より、プラズマ照射により基材に形成するラジカルを確認できる。HDPE3、4基材およびHDPE3基材の両面に無孔性HDPEフィルム(膜厚15 μm)を貼り合わせた基材に、それぞれプラズマを照射した後、空気と接触させた。その後、70℃でDPPHベンゼン溶液と反応させ、ラジカル量を定量した。フィルムを貼り合わせた基材については、プラズマを照射後、フィルムを剥し、内部にあるHDPE3基材に形成するパーオキシド基を定量した。基材表面に形成するパーオキシド基は高温下で、パーオキシラジカルとOHラジカルに分解するので、反応したDPPH量の半分を基材に形成するパーオキシド基量とした。

3) 重ね合わせた多孔性薄膜基材に形成されるパーオキシド基量の定量

HDPE4基材を5枚重ね合わせ、その外周を熱接着した。この重ね合わせた基材にプラズマを照射した後、空気と接触させた。その後1枚1枚に分け、DPPHベンゼン溶液と70℃で反応させ、それぞれの基材に形成するパーオキシド基量を定量した。

3.2.3 プラズマグラフト重合実験

1) 重ね合わせた多孔性薄膜基材によるプラズマグラフト重合実験

HDPE4基材を5枚重ね合わせ、熱処理により外周を接着した。この重ね合わせた基材にプラズマを照射した後、30°Cで20分間、所定のモノマー溶液と液相で接触させ、グラフト重合を行った。モノマーにメチルアクリレートを用い、モノマー濃度を3-5wt%とし、溶媒は0-30wt%のメタノール水溶液を用いた。重合後1枚1枚に分け、トルエン中で洗浄し乾燥した。それぞれの重合膜の組成をFT-IR/TR法により分析した。

2) モノマー溶媒の影響

基材としてHDPE3基材(膜厚5 μ m)を、グラフトモノマーとしてメチルアクリレートを用いた。モノマー濃度を3wt%とし、モノマー溶媒中の水/メタノール組成を変化させ、プラズマグラフト重合法により重合を行った。

また、メタノールによる親水化処理を行った後にモノマー溶液を導入し、グラフト重合を行った。プラズマを照射した基材の入ったアンプルに少量のメタノールを流し込み、基材が半透明になったのを確認した後、40mlの水を溶媒としたモノマー溶液を加えグラフト重合反応を行った。グラフト重合反応はいずれも30°Cで30分間行った。

3. 3 結果と考察

3.3.1 接触角測定

1) 無孔性フィルム

ポリエチレンなどの高分子をArプラズマで処理すると、表面にラジカルが形成し(Bamford et al., 1960; Bamford and Ward, 1961)、その後空気中の酸素と接触すればパーオキサイド基またはカルボニル基などの極性基を形成して、表面が親水化する。また、その親水性表面は時間とともにもとの状態に戻るが、これは表面に形成される親水基の基材内部への反転またはもぐり込みによるとされている(Piao et al., 1991a)。

処理したHDPEフィルムの水に対する接触角を図3-5に示す。10または20Wの照射電力で1分間以上照射すれば、表面が親水化することが分かる。しかし表面に形成する官能基は内側にもぐり込み易く、空気中に数時間放置した膜は接触角が約90°まで増加した。しかしその膜を数十分間、水に浸漬すると再び親水的な表面が得られた。

2) 重ね合わせた多孔性薄膜

HDPE4薄膜を重ね合わせた基材の水に対する接触角を表3-3に示す。図2-1に示す通り、基材はガラスアンプル中に丸めて入れられ、5枚目の基材の外側はガラスアンプルと接しており、1枚目の基材の内側が直接プラズマに接する。未処理の基材では水との接触角は119°と疎水的であるが、直接プラズマと接する1枚目の基材の内側表面は親水化され、水滴を吸引した。しかしその裏側である1枚目の基材の外側では、接触角112°とプラズマ処理による親水化は殆ど起こらなかった。つまり多孔性膜の場合でも、プラズマと直接接する面以

外では、あまり処理効果はなく、この結果からはプラズマで親水化される深さは $1\mu\text{m}$ 以下であることになる。

3.3.2 DPPH法によるラジカル量の測定

1) 基材に形成するラジカル量の定量

DPPH反応時間とDPPH反応量から計算される基材に形成されたラジカル量の関係を図3-6に示す。ラジカル量は基材外表面積当りの量で表わした。プラズマを照射しない基材の場合、 30°C で70時間までDPPH量は変化しなかった。したがってDPPHは、プラズマ照射により形成したラジカルとの反応により減少したと考えられる。 30°C で70時間以上反応すると、ほぼすべてのラジカルが反応していると考えられる。

膜厚 $5\mu\text{m}$ のHDPE3基材の場合、プラズマ照射により $3.3 \times 10^{-9}\text{mol/cm}^2$ のラジカルが形成している。膜厚約 $1\mu\text{m}$ のHDPE4の場合は、 $1.7 \times 10^{-9}\text{mol/cm}^2$ のラジカルが形成する。

2) 基材に形成するパーオキシド基量の定量

70°C でのDPPH反応時間と反応したパーオキシド基量の関係を図3-7に示す。この場合でも未照射基材についてのDPPH量は、15時間まで不変であった。約10時間でパーオキシラジカルに変換したパーオキシド基は、DPPHほぼ完全に反応したと考えられる。その値は、HDPE3および4でそれぞれ 2.2 および $1.1 \times 10^{-9}\text{mol/cm}^2$ となり、どちらの基材についても、形成したラジカルのうち約 $2/3$ がパーオキシド基に変換し、残りの $1/3$ は架橋やケトン基などのその他の官能基に変換したと考えられる。このパーオキシド基の定量により基材に形成したラジカル量を推算できる。

DPPH法による結果をフィルムにより覆いをしていないHDPE3基材の場合と合わせ図3-8に示す。フィルムで覆いをした基材にも若干のラジカルが形成することが分かる。また、その量は覆いのない基材の場合の約 20% の1程度であった。

3) 重ね合わせた多孔性薄膜基材に形成するパーオキシド基量の定量

HDPE4薄膜を5枚重ね合わせた基材に形成するパーオキシド基量を調べた結果より分かる、基材厚み方向のパーオキシド基分布を図3-9に示す。厚み $5\mu\text{m}$ 側がガラス管壁に接し、厚み 0 の側がガラス管内側を向き、プラズマに直接接する。ガラス管内側から1-5枚目の基材における反応量は、それぞれの平均値としてプラズマと直接接する表面から深さ 0.5 、 1 、 5 、 2.5 、 3.5 、 $4.5\mu\text{m}$ の点にプロットした。

プラズマと直接接する基材のラジカル量は、他の位置の基材と比べ多く、4-10倍の値を示した。織布を重ねた場合にも、内部の織布にはパーオキシド基が生成しにくいことが報告されており(Piao et al., 1991b)、この基材についても同様の結果が得られた。また、1枚目の基材のラジカル量は深さ $1\mu\text{m}$ までの基材の平均であり、1枚目の基材のなかでも最外面部でのラジカル量はこれよりも大きな値であると考えられる。

基材内部にも若干のラジカルが形成することが分かった。また、内部の基材に形成する程度のカルボキシシル基量では、水との接触角はあまり変化せず親水性を示さなかったと考えられる。

5枚目の基材ではラジカル量が内部の基材よりも多くなっている。これはガラスと基材との隙間を通してプラズマが照射されたためと考えられる。

3.3.3 プラズマグラフト重合実験

1) 重ね合わせた多孔性薄膜基材によるプラズマグラフト重合実験

BDPE4薄膜を5枚重ね合わせた基材の重合実験結果を図3-10に示す。この図でも図3-9と同様に、それぞれの基材厚みの中心部を、プラズマと直接接する面からの深さとして表わしている。いずれの溶媒においても、内部にある基材にもグラフト重合反応が進行している。

重ね合わせた基材に対し、内部にある基材にもラジカルが形成し、グラフト重合反応が進行した。このことより、可能性1,2で挙げたように基材表面部にあるラジカルを開始点として成長したグラフト鎖が内部へもぐり込んだり、基材表面部に形成したラジカルがC-C結合を伝わり基材内部に運ばれたのではなく、プラズマ照射により基材内部の孔にもラジカルが形成し、そのラジカルを開始点としてグラフト重合反応が進行することが分かった。

メタノール0wt%溶媒を用いた場合、重ね合わせた基材の両側からほぼ対称にグラフト重合反応が進行した。つまり、プラズマ照射時にガラスと接していた5枚目の基材に形成されるラジカルは、1枚目の基材よりも少ないにもかかわらず、ほぼ同じグラフト重合速度を示した。これは供給されるモノマーの基材孔中での拡散が、律速になっていたためと考えられる。

メタノール30wt%水溶液を溶媒とした場合、内部にあった基材と表面部の基材との両方に対しほぼ同量のグラフト重合体が形成した。メタノールを溶媒に加えることにより重合膜断面方向における均一性が向上する理由として、溶媒の表面張力の影響と溶媒を変化させることによる重合速度の影響の2つが考えられる。

用いた基材は疎水性の多孔膜であり、水は浸透しない。水を溶媒としてこの基材孔中にモノマー溶媒が拡散するためには、表面部から徐々にモノマーが重合し、基材の表面張力を低下させながらモノマー溶媒が浸透しなければならぬ。フィリング重合過程においてこの浸透過程が律速になっていけば、モノマー溶媒の表面張力を減少することにより基材内部の孔におけるグラフト重合量を増加することができる。

また、フィリング重合反応は基材孔中におけるモノマーの拡散および反応速度の兼ね合いで、グラフト重合相形成部が決まるはずである。つまり溶媒中メタノール濃度が増加するに従い重合速度が減少すれば、相対的に基材孔中におけるモノマーの拡散速度が増加し、

重合膜断面方向に均一にグラフト重合相が形成するとも考えられる。

溶媒組成と重合量の関係を図3-11に示す。溶媒中メタノール濃度が増加するに従い、重合速度は減少した。また、メタノールにより基材を親水化処理した後に、モノマー溶液と接触した場合の重合速度は、親水化処理しない場合と比べて殆ど違いはなかった。つまり基材内部へのモノマー溶液の浸透過程は律速段階ではないことが分かる。従って溶媒中メタノール濃度を増加するに従い、モノマーの拡散速度が相対的に増加したために、均一にグラフト重合相が形成したと考えられる。

無孔性フィルムおよび多孔質基材にプラズマを照射したときにも、基材内部にまで若干のラジカルが形成することを明らかにした。このラジカル生成源は紫外線であると考えるのが妥当であり、基材内部に影響を与える因子が紫外線ならば、基材内部に形成するラジカルの反応性は紫外線グラフト重合法と同じ傾向を示すと考えられる。しかし一般に、紫外線グラフト重合法はプラズマグラフト法に比べグラフト重合速度が遅く(Hayakawa et al., 1979; Allmer et al., 1988; 1989a; 1989b; Zhang and Ranby, 1991)、基材に光増感剤をコーティングするなどの工夫をしなければ、十分な重合速度は得られない(Ogiwara et al., 1981; Kubota et al., 1987)。従って紫外線ランプを用いたグラフト重合法とプラズマグラフト重合法を同じものとすることはできない。

本章では多孔性基材の場合でも、プラズマ照射により基材内部にも若干のラジカルが形成することを示した。また反応条件を選ぶことにより、内部に若干存在するラジカルを有効に利用してグラフト重合反応を効率的に行い、多孔基材内部にある孔をグラフト重合相で埋めることが可能であることを示した。しかしながらプラズマ照射による基材内部へのラジカル生成源が紫外線だけなのか、他の因子も影響しているのかどうか、またフィリング重合膜作製についての紫外線グラフト重合法との総合的な比較については今後の検討課題である。

3. 3 結言

フィリング重合機構を解明するために、薄膜基材を重ね合わせた基材にプラズマを照射し、接触角変化、ラジカル量の測定および重合実験を行い、以下の結言を得た。

- 1) 多孔性基材の場合でも、プラズマ照射により親水化するの、直接プラズマと接する表面部に限られる。
- 2) 多孔性基材の場合、プラズマ照射により形成するラジカル量は基材表面部が多いが、内部の基材にもラジカルが形成する。

また、基材内部にあるラジカルは、表面に形成したラジカルが移動したのではなく、直接プラズマ照射により形成する。

3) プラズマグラフト重合において、グラフト鎖は基材内部に形成したラジカルを開始点として成長する。また、溶媒を選べば膜厚方向にほぼ均一にグラフト重合相が形成する。

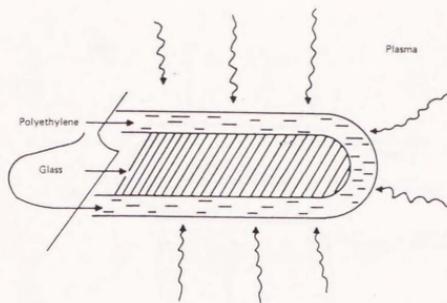


Figure 3-1. Schematic representation of ESR probe used for the investigation of the location of free radicals formed by plasma. Adapted from Yasuda (1976).

Table 3-1. ESR signals observed with polyethylene-coated glass tubes exposed to N_2 glow discharge (120μ m Hg). Adapted from Yasuda (1976).

End of graded seal	Gas and pressure inside graded seal	Time of plasma treatment (hr)	Signal intensity (a.u.) ^a
Quartz	Vacuum, 5×10^{-6} torr	3	4.4 ± 1
Glass	Vacuum, 10^{-6} torr	3	0
Quartz	Air, 1 atm	3	1.0
Glass	Air, 1 atm	3	0
Quartz	N_2 , 664 torr	3	5.2
Quartz	O_2 , 678 torr	3	1.3
Control, bare glass tube exposed directly to plasma	—	1	8.7

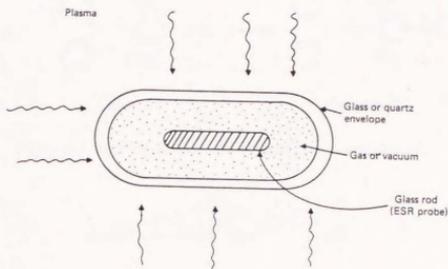


Figure 3-2. Schematic representation of ESR probe used to investigate the effect of ultraviolet emission on the formation of free radicals. Adapted from Yasuda (1976).

Table 3-2. Generation of spins on a glass tube enclosed in a graded seal closed at both ends, and subjected to N_2 plasma. Adapted from Morosoff et al. (1976).

PE coating mass (mg)	PE coating thickness (μm)	Plasma gas	Plasma power (W)	Time of exposure to plasma (hr)	Time of subsequent exposure to air (hr)	ESR signal intensity (a.u.) ^a
4.6	2.6	N_2	75	1	0.25	5.2
					20	4.9
Wipe off polyethylene coating	—	—	—	—	20	4.1
6.2	3.5	N_2	75	1	0.17	2.2
Wipe off polyethylene coating	—	—	—	—	0.33	1.5
12	6.8	N_2	75	0.17	0.17	0
17.3	9.3	N_2	75	1	0.33	1.9
14.4	7.8	N_2	75	1	0.17	1.4
15.2	8.2	H_2	100	0.33	0.25	1.5
No PE	—	H_2	100	0.33	0.17	32

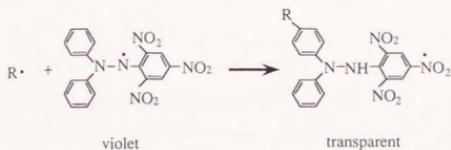


Figure 3-3. Reaction scheme of DPPH and polymer radical.



Figure 3-4. Reaction scheme of peroxy group.

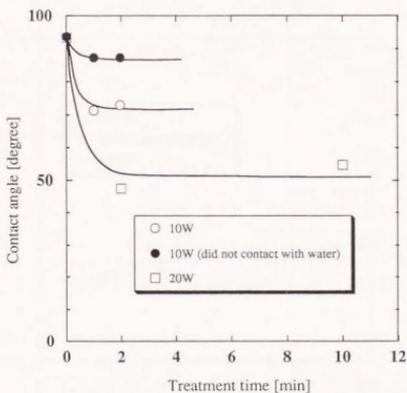


Figure 3-5. Relationship between plasma treatment time and contact angle of HDPE films.

Table 3-3. Contact angles of porous substrates.

No. of sheet	1	2	3	4	5
Inside	wicking	111	118	119	119
Outside	112	113	115	119	111
Non-treated	119				

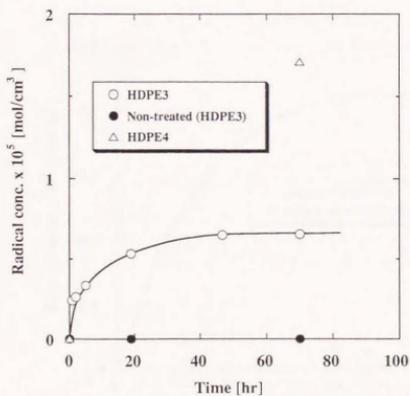


Figure 3.6 Relationship between reaction time and radical concentration in the substrate.

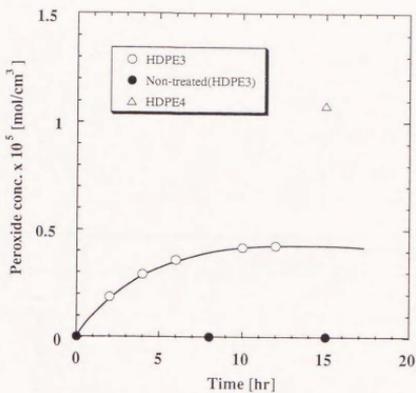


Figure 3-7. Relationship between reaction time and peroxide concentration in the substrate.

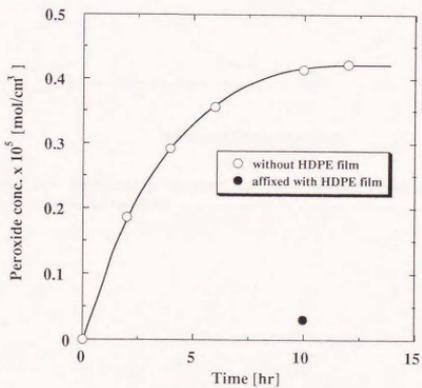


Figure 3-8. Relationship between reaction time and peroxide concentration formed in HDPE3 substrate.

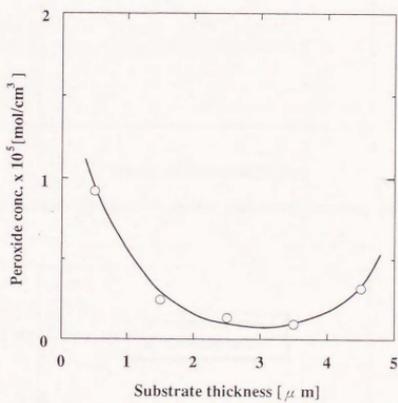


Figure 3-9. Relationship between substrate thickness and peroxide concentration in the substrate.

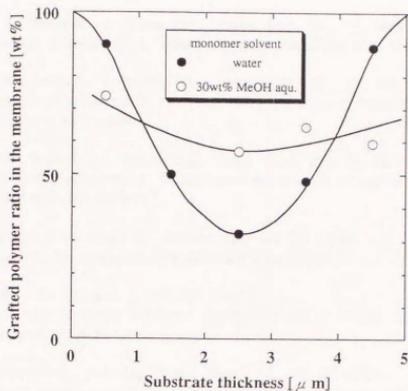


Figure 3-10. Relationship between substrate thickness and grafting ratio.

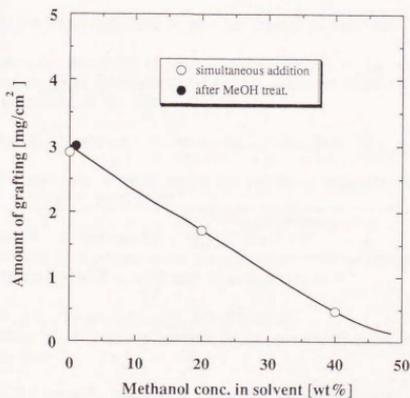


Figure 3-11. Relationship between methanol concentration in monomer solvent and amount of grafting.

第3章 引用文献

- Allner K.; Hult A.; Ranby B. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 26, 2099-2111 (1988).
"Surface modification of polymers. 1. Vapour phase photografting with acrylic acid."
- Allner K.; Hult A.; Ranby B. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 27, 1641-1652 (1989a).
"Surface modification of polymers. 2. grafting with glycidyl acrylates and the reactions of the grafted surfaces with amines."
- Allner K.; Hult A.; Ranby B. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 27, 3419-3427 (1989b).
"Surface modification of polymers. 4. UV initiated degradation of polymers with stabilizers grafted onto the surface."
- Banford C.H.; Jenkins A.D.; Ward J.C., Nature, 186, 712-713 (1960).
"The tesla-coil method for producing free radicals from solids."
- Banford C.H.; Ward J.C., Polymer, 2, 277-293 (1961).
"The effect of the high-frequency discharge on the surfaces of solids. 1.-The production of surface radicals on polymers."
- Fuehrer J.; Ellinghorst G., Die. Ang. Makro. Chem., 93, 175-187 (1981).
"Radiation initiated grafting on fluoro polymers. 1. Grafting of n-vinylpyrrolidone on poly(vinyl fluoride) by accelerated electrons."
- Geetha R.; Torikai A.; Yashida S.; Nagaya S., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 27, 1653-1663 (1989).
"Effect of γ -ray and photoirradiation on very low density polyethylene."
- Hatada K.; Kobayashi H.; Masuda Y.; Kitano Y., Kobunshi Ronbunshu, 38, 615-621 (1981).
"The graft polymerization of fluoroalkylacrylate onto polyester fiber using cold plasma and the optical properties of the fiber."
- Hayakawa K.; Kawase K.; Yamakita H., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17, 3337-3348 (1979).
"Vapor-phase graft copolymerization of binary solid monomers onto poly(ethylene-co-vinyl acetate) film by ultraviolet irradiation."
- Hirotsu T.; Isayama M., J. Membrane Sci., 45, 137-154 (1989).
"Water-ethanol separation by pervaporation through plasma-graft-polymerized membranes of 2-hydroxyethyl methacrylate with acrylic acid or methacrylic acid."
- Hudis M.; Prescott L.E., Polym. Lett., 10, 179-183 (1972).
"Surface crosslinking of polyethylene produced by the ultraviolet radiation from a hydrogen glow discharge."
- Ishigaki I.; Sugo T.; Senoo K.; Takayama T.; Machi S.; Okamoto J.; Okada T., Radiat. Phys. Chem., 18, 899 (1981).

Ishigaki I.; Sugo T.; Senoo K.; Okada T.; Okamoto J.; Machi S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 1033-1041 (1982a).

"Graft polymerization of acrylic acid onto polyethylene film by preirradiation method. 1. Effects of preirradiation dose, monomer concentration, reaction temperature, and film thickness."

Ishigaki I.; Sugo T.; Takayama T.; Okada T.; Okamoto J.; Machi S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 1043-1051 (1982b).

"Graft polymerization of acrylic acid onto polyethylene film by preirradiation method. 2. Effects of oxygen at irradiation, storage time after irradiation, Mohr's salt, and ethylene dichloride."

Iwata H.; Oodate M.; Uyama Y.; Amemiya H.; Ikada Y., *J. Membrane Sci.*, 55, 119-130 (1991).
"Preparation of temperature-sensitive membranes by graft polymerization onto a porous membrane."

Kim M.; Saito K.; Furusaki S.; Sugo T.; Okamoto J., *J. Membrane Sci.*, 56, 289-302 (1991).
"Water flux and protein adsorption of a hollow fiber modified with hydroxyl groups."

Kubota H.; Koike N.; Ogiwara Y., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 25, 273-278 (1987).

"Location of methacrylic acid-grafted chains introduced into polyolefin films by means of photografting."

Kubota H.; Ogiwara Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 1001-1005 (1991).

"Effect of water in vapor-phase photografting of vinyl monomers on polymer films."

Kubota H.; Yoshino N.; Ogiwara Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 1231-1239 (1990).

"Vapor phase photografting on low-density polyethylene films in binary monomers systems."

Mori K.; Koshishi K.; Masuhara K., *高分子論文集*, 48, 547-562 (1991).

"Effect of solubility parameter of monomers on electron beam induced graft-polymerization onto plasticized poly(vinyl chloride) films."

Morosoff N.; Crist B.; Bumgarner M.; Hsu T.; Yasuda H., *J. Macromol. Sci. Chem.*, A10, 451-471 (1976).

"Free radicals resulting from plasma polymerization and plasma treatment."

Niemoller A.; Ellinghorst G., *Die. Ang. Makro. Chem.*, 148, 1-18 (1987a).

"Radiation initiated grafting on fluoro polymers. 3. Grafting of n-vinylpyrrolidone in aqueous solution on poly(vinylidene fluoride) films by accelerated electrons."

Niemoller A.; Ellinghorst G., *Die. Ang. Makro. Chem.*, 151, 49-67 (1987b).

"Radiation initiated grafting on fluoro polymers. 4. Influence of morphology and structure of homogeneous and porous PVF2 films on the preirradiation grafting with n-vinylpyrrolidone in aqueous solution."

Ogiwara Y.; Kanda M.; Takumi M.; Kubota H., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 19, 457-462 (1981).

"Photosensitized grafting on polyolefin films in vapor and liquid phases."

- Ogikawa Y.; Kubota H.; Hata Y., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **23**, 365-369 (1985).
"Generation of surface structures on polyolefin plates by means of photografting."
- Piao D.-X.; et al., *高分子論文集*, **48**, 529-534 (1991a).
"Aging of plasma treated polymers."
- Piao D.-X.; et al., *高分子論文集*, **48**, 535-539 (1991b).
"Space distribution of peroxides generated on polymer surfaces by plasma exposure."
- Shinbo M.; Kobayashi T., *高分子化学*, **28**, 604-609 (1971).
"ポリオレフィンの表面処理 第1報 ポリオレフィンの紫外線による表面処理とその機構"
- Takada T.; M. Hurokawa, *高分子論文集*, **47**, 245-253 (1990).
"Improvement of poly(ethylene terephthalate) film surface by low-temperature plasma treatment."
- Yagi, T.; Pavalath A.E.; Pittman A.G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4019-4028 (1982).
"Grafting fluorocarbons to polyethylene in glow discharge."
- Yanagishi H.; Saito K.; Furusaki S.; Sugo T.; Okamoto J., *Chem. Mater.*, **2**, 705 (1990).
"Permeability of methyl methacrylate-grafted cellulose triacetate membrane."
- Yasuda H., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A10**, 383-420 (1976).
"Plasma for modification of polymers."
- Yasuda H.; Hsu T., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 81-97 (1977).
"Some aspects of plasma polymerization investigated by pulsed R.F. discharge."
- Yokoyama Y.; Tanioka A.; Miyasaka K., *J. Membrane Sci.*, **43**, 165-175 (1989).
"Preparation of a single bipolar membrane by plasma-induced graft polymerization."
- Oyama Y.; Ikada Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1087-1096 (1988).
"Graft polymerization of acrylamide onto UV-irradiated films."
- Vierkotten D.; Ellinghorst G., *Die. Ang. Makro. Chem.*, **113**, 153-168 (1983).
"Radiation initiated grafting on fluoro polymers. 2. Grafting of n-vinylpyrrolidone on copolymers of vinyl fluoride and vinylidene fluoride by accelerated electrons."
- Zhang P.Y.; Ranby B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 621-636 (1991).
"Surface modification by continuous graft copolymerization. 2. Photoinitiated graft copolymerization onto polypropylene film surface."

第4章 フィリング重合膜の 膨潤抑制効果と分離性能の考察

4. 1 緒言

膜の膨潤を抑える構造を持つフィリング重合膜をプラズマグラフト重合法により作成できることが分かった。本章では、作成したフィリング重合膜が設計指針通り膜の膨潤を抑えること、および膨潤を抑えることにより高い有機溶媒選択分離性を発現することを確かめる。また、分離性に対する温度および供給液組成依存性も考察する。

4. 2 実験

4.2.1 素材

第2章の方法に従い、HDPE1または2基材にメチルアクリレートをプラズマグラフト重合法により重合した。重合量は $0\text{--}5.8\text{mg}/\text{cm}^2$ に変化させた。HDPE1, 2基材の引っ張り破断荷重はそれぞれ1.1kg、0.5kgであり、HDPE1基材は2基材よりも機械的に強いことが分かっている。

4.2.2 膨潤抑制効果の検討

ベンゼン/シクロヘキサン中での重合膜の膨潤度を、重合量の異なる膜について測定した。ベンゼン濃度50wt%溶液中に膜を浸し、50°C恒温槽中で24時間以上振とうした後、膜を溶液中から取り出しその面積を直ちに測定した。面積膨潤度 (E_1) は以下の式より求めた。

$$E_1 = \frac{A_2 - A_1}{A_1} \quad (4-1)$$

A_2 : 膨潤時の膜面積、 A_1 : 乾燥時の膜面積

4.2.3 PV法による分離実験

重合量の異なる膜について、ベンゼン/シクロヘキサン系およびクロロホルム/四塩化炭素系についてPV法による分離実験を行った。PV分離装置図を図4-1に示す。また、PV分離条件を表4-1(a)、(b)にまとめて示す。

分離係数 α は以下の式より求めた。

$$\alpha = \frac{Y \cdot (100 - X)}{X \cdot (100 - Y)} \quad (4-2)$$

X: 供給液中ベンゼンまたはクロロホルム濃度 [wt%]、Y: 透過液中ベンゼンまたはクロロホ

4. 3 結果と考察

4.3.1 膨潤抑制効果の検討

ベンゼン/シクロヘキサン溶液中での重合量と膨潤度の関係を図4-2に示す。HDPE1および2を基材として用いた場合、それぞれ重合量が2または2.5mg/cm²以上になると、基材中の孔はほぼ完全にグラフト重合体により埋められ、それ以上重合量を変化させても膨潤度は変わらない。この一定値はそれぞれ10%および30%程度であり、機械的に強いHDPE1を用いた膜はHDPE2を用いた膜よりも膜の膨潤を抑えていることが分かる。従って、設計指針通り基材構造により膨潤を抑えていることが分かる。

4.3.2 PV法による分離実験

1) 膨潤抑制効果と分離性能の関係

ポリMAの溶解性より、重合膜はそれぞれの系よりベンゼンまたはクロロホルムを選択的に透過すると考えられる(Brandrup and Immergut, 1975)。基材としてHDPE1およびHDPE2を用いた膜について、供給液温度50℃、ベンゼン濃度50wt%でのグラフト重合量とベンゼン/シクロヘキサン分離実験結果との関係を図4-3に示す。いずれの重合量の膜を用いても、ベンゼンを選択的に透過した。

HDPE1基材を用いた膜では、重合量が2mg/cm²未満では重合量が増加するに従い透過流量は減少し、分離係数は増加した。グラフト鎖が基材内部の孔内で成長し、孔を埋めたためと考えられる。

重合量2mg/cm²以上の膜では基材表面部でグラフト重合相が成長しているにもかかわらず、透過流量も分離係数も重合量に対して一定となった。膜表面部で成長したグラフト重合相は、透過の抵抗に殆どならないことが分かる。設計指針通り、基材内部の孔を埋めたグラフト重合相で分離が行われていると考えられる。

図2-6よりHDPE2を用いた膜でも、重合量が2.5mg/cm²以上では基材中の孔はほぼ埋められていると考えられる。重合量が2.5mg/cm²以上の膜では分離係数も透過流量も重合量に対して一定となった。この一定値をHDPE1を基材として用いた膜とそれぞれ比較すると、HDPE2を基材として用いた膜の方が、分離係数は低くなり透過流量は膜厚が厚くなっているにもかかわらず大きくなっている。図4-2より、これはHDPE2の膨潤抑制効果がHDPE1に比べ、低いためと考えられる。従って設計指針通り、基材が重合膜の膨潤を抑制することにより、選択性が向上することが示された。

基材としてHDPE1を用いた膜について、供給液温度25℃、クロロホルム濃度72wt%でのグラフト重合量とクロロホルム/n-ヘキサン分離実験結果との関係を図4-4に示す。いずれの

重合量の膜を用いても、グラフト重合相の溶解性に従って(Brandrup and Immergut, 1975)、クロロホルムを選択的に透過した。また、分離性能に与える重合量の影響はベンゼン/シクロヘキサタン系と同様の傾向を示し、どちらの系に対しても膜構造が分離性能を決めていることが分かる。

ベンゼン/シクロヘキサタン系についてAcharyaらは既往の研究結果をまとめている(Acharya et al., 1988)。それらの結果と比較すると、2,3例本重合膜よりも高い分離性能を持つ膜がある。クロロホルム/n-ヘキサタン系について、既往の研究(Aptel et al., 1976; Ellinghorst et al., 1987)と比較した結果を表4-2に示す。本研究で開発された膜は他の膜と比較して高い分離性能を示すことが分かる。また、今後は耐久性についての比較も必要と考えられる。

2) PV分離性能に与える供給液組成の影響

HDPE1基材にMAを2.3mg/cm²重合した膜を用い、ベンゼン/シクロヘキサタン系について50℃における供給液組成と透過液組成および供給液組成と透過流速または分離係数の関係をそれぞれ図4-7、図4-8に示す。気液平衡関係(点線)を図中に併示したが、分離実験結果には共沸点は存在せず全濃度範囲にわたって大きなベンゼン選択透過性を示した。また供給液中に良溶媒であるベンゼンの濃度が増加するに従い、透過流速は増加し、分離係数は減少した。重合膜がある程度膨潤するためと考えられる。

同じ膜を用い、クロロホルム/四塩化炭素系について25℃における供給液組成と分離実験結果との関係を図4-9、図4-10に示す。この膜はクロロホルムに対して四塩化炭素よりも高い溶解性を示す(Brandrup and Immergut, 1975)。全濃度範囲に渡り気液平衡関係よりも高いクロロホルム選択性を示していることが分かる。また溶媒であるクロロホルム濃度と分離性能の関係はベンゼン/シクロヘキサタン系の場合と同様の傾向を示した。

3) PV分離性能に与える供給液温度の影響

2)と同じ膜を用いベンゼン/シクロヘキサタン=50/50wt%系について供給液温度に対する透過流速または分離係数の関係を図4-11に示す。供給液温度が高くなると透過流速は大きくなるが、分離係数は低下した。この膜は、実験した温度範囲全体において劣化せず、ベンゼン選択透過性を示した。また、ベンゼン/シクロヘキサタンおよびクロロホルム/四塩化炭素系についての供給液濃度および温度依存性を検討した実験に関し、すべて同一の膜を用いてPV分離実験を行ったが、分離性能の経時変化はほとんど起こらず、開発したフィリング重合膜は有機溶媒分離において安定した性能を示すことが分かった。

4. 4 結 言

プラズマグラフト重合法により多孔性高密度ポリエチレン基材にポリメチルアクリレ-

トを重合し、以下の結論を得た。

- 1) 作成したフィリング重合膜は、設計指針通り基材構造により膨潤を抑えていることが分かった。
- 2) 本重合膜はPV法による分離実験において、グラフト重合相の溶解性に従って分離が行われた。また、設計指針通り基材により膨潤を抑えられているグラフト重合体により選択性が発現し、膨潤を抑制することにより選択性が向上することを確認した。
- 3) 本重合膜は行った実験について全ての供給液濃度または温度範囲にわたり、グラフト重合相の溶解性に従って気液平衡関係よりも高い分離性能を示した。また、行った実験範囲で、本重合膜は分離性能の経時変化を起こさず、実用的な膜であることが分かった。

Table 4-1 (a)
Pervaporation Conditions through the MA Grafted Membranes Using HDPE1 Substrate.

A	Systems B	Feed temp. [°C]	A conc. in feed [wt%]	Downstream pressure [torr]	Amount of Grafting [mg/cm ²]
Benzene	Cyclohexane	25-58	19.8-92.8	0.3-0.9	0.9-4.5
Chloroform	n-Hexane	25	72	0.9-1.5	0.9-4.5
Chloroform	Carbon- tetrachloride	25	6.7-87.1	0.6-2.1	2.3

Table 4-1 (b)
Pervaporation Conditions through the MA Grafted Membranes Using HDPE2 Substrate.

A	Systems B	Feed temp. [°C]	A conc. in feed [wt%]	Downstream pressure [torr]	Amount of Grafting [mg/cm ²]
Benzene	Cyclohexane	50	50	0.7	2.9-6.2

Table 4-2
Separation of Chloroform/n-Hexane Mixtures by Pervaporation.

	Membrane	Chloroform conc. in feed [wt%]	Feed temp. [°C]	Perm rate [kg/m ² hr]	α of chloro- form[-]
Aptel et al., 1976	PTFE-g-NVP	72	25	2.65	3.9
Ellinghorst et al., 1987	PVF-g-MA	72	45	1	8
	PVdF-g-VAC	72	45	2.5	7
	PVF-g-VIMA	72	45	0.1	15
	PAN-c-7	72	45	1.2	10
	PAN-c-8	72	45	5.2	8
This study	HDPE-g-MA	72.3	25	5.27	10.6

PTFE: poly(tetrafluoroethylene), PVF: poly(vinylfluoride),
PVdF: poly(vinylidene fluoride), PAN: poly(acrylonitrile),
NVP: n-vinylpyrrolidone, VAC: vinylacetate,
VIMA: n-vinylmethylacetamide

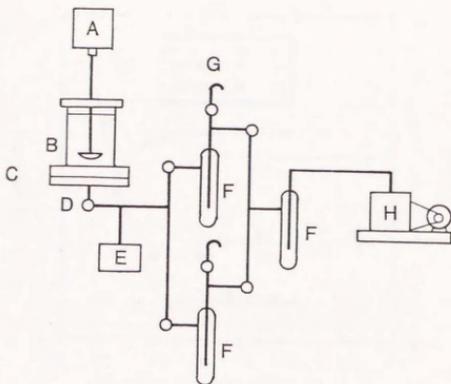


Figure 4-1. Pervaporation apparatus: (A) motor, (B) feed mixture (constant temperature), (C) membrane, (D) stop cock, (E) vacuum gauge, (F) cold trap, (G) leak to atmosphere, (H) vacuum pump.

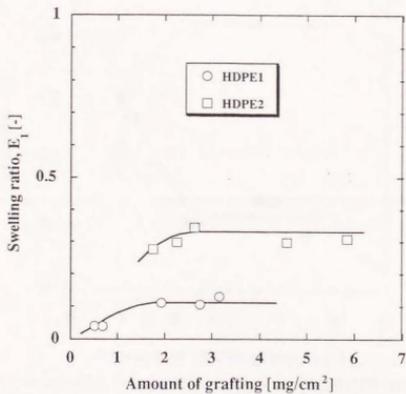


Figure 4-2. Relationship between the amount of grafting and the swelling ratio, E_1 (benzene/cyclohexane 50/50 wt%; temp. 50 °C).

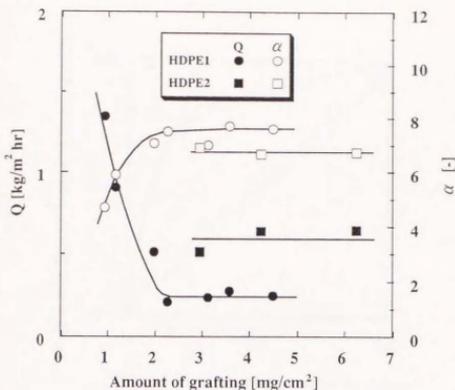


Figure 4-3. Relationship between the amount of grafting and the permeation rate, Q , or separation factor, α , in pervaporation of benzene/cyclohexane mixture through grafted membranes (feed temp. 50 °C, benzene concentration in feed 50 wt%).

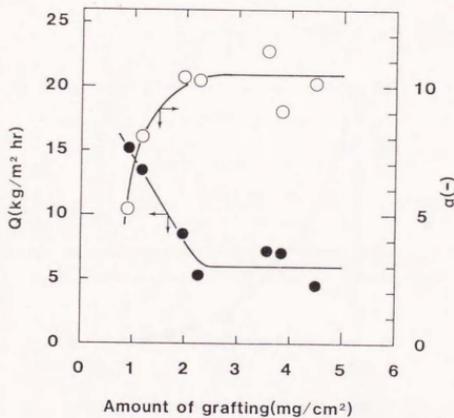


Figure 4-4. Relationship between the amount of grafting and the permeation rate, Q , or separation factor, α , in pervaporation of chloroform/n-hexane mixture through grafted membranes (feed temp. 25 °C, chloroform concentration in feed 72 wt%).

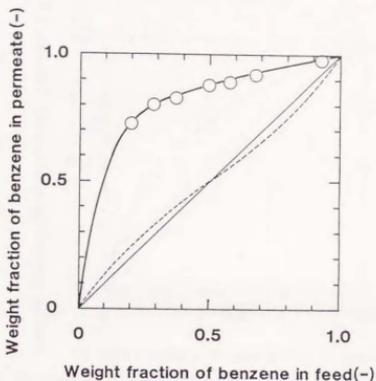


Figure 4-5. Relationship between benzene weight fraction in feed and in permeate in pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through the membrane (2.3 mg/cm² grafted, feed temperature: 50 °C, downstream pressure: 0.4-0.9 torr, dotted line: vapor-liquid equilibrium).

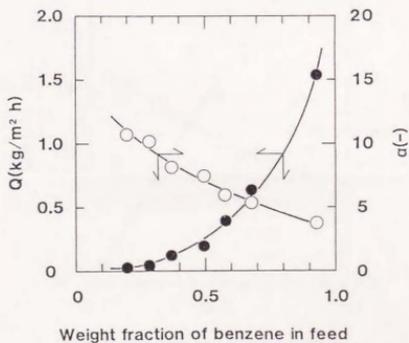


Figure 4-6. Dependence of benzene weight fraction in feed on permeation rate, Q , and separation factor, α , in pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through the membrane (2.3 mg/cm² grafted, feed temperature: 50 °C, downstream pressure: 0.4-0.9 torr).

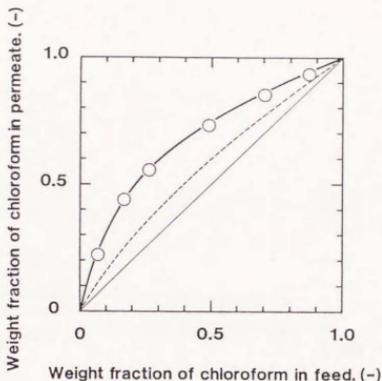


Figure 4-7. Relationship between chloroform weight fraction in feed and in permeate in pervaporation of chloroform/carbon tetrachloride mixtures through the membrane (2.3 mg/cm² grafted, feed temperature: 25 °C, downstream pressure: 0.6-2.1 torr, dotted line: vapor-liquid equilibrium).

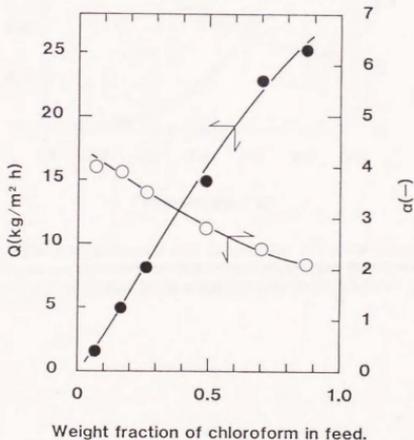


Figure 4-8. Dependence of chloroform weight fraction in feed on permeation rate, Q , and separation factor, α , in pervaporation of chloroform/carbon tetrachloride mixtures through the membrane (2.3 mg/cm² grafted, feed temperature: 25 °C, downstream pressure: 0.6-2.1 torr).

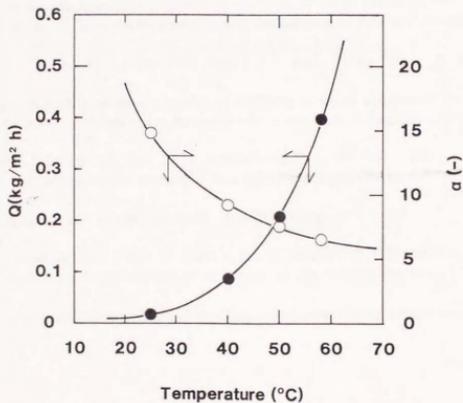


Figure 4-9. Relationship between feed temperature and permeation rate, Q , or separation factor, α , pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through the membrane (2.3 mg/cm² grafted, benzene concentration in feed: 50 wt%, downstream pressure: 0.3-0.6 torr).

第4章 参考文献

- Acharya H. R.; Stern S. A.; Liu Z. Z.; Cabasso I. *J. Membrane Sci.*, **37**, 205-232 (1988).
"Separation of liquid benzene/cyclohexane mixtures by perstraction and pervaporation."
- Aptel P.; Cuny J.; Jozefowicz J.; Morel G.; Neel J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1061-1076 (1972).
"Liquid transport through membranes prepared by grafting of polar monomers onto poly(tetra fluoroethylene) films. 1. Some fractionations of liquid mixtures by pervaporation."
- Aptel P.; Cuny J.; Jozefowicz J.; Morel G.; Neel J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 351-364 (1974a).
"Liquid transport through membranes prepared by grafting of polar monomers onto poly(tetra fluoroethylene) films. 2. Some factors determining pervaporation rate and selectivity."
- Aptel P.; Cuny J.; Jozefowicz J.; Morel G.; Neel J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 365-378 (1974b).
"Liquid transport through membranes prepared by grafting of polar monomers onto poly(tetra fluoroethylene) films. 3. Steady-state distribution in membrane during pervaporation."
- Aptel P.; Challard N.; Cuny J.; Neel J., *J. Membrane Sci.*, **1**, 271-287 (1976).
"Application of the pervaporation process to separate azeotropic mixtures."
- Brandrup J.; Immergut E. H., *Polymer Handbook*, 2nd Ed., Wiley, N.Y. (1975).
- Ellinghorst G.; Niemoller A.; Scholz H.; Scholz M.; Steinhauser H., "Proceedings of second international conference on pervaporation processes in the chemical industry", pp. 79-99 (1987).
"Membranes for pervaporation by radiation grafting and curing and by plasma processing."

第5章 フィリング重合膜 膨潤挙動の定量的考察

5. 1 緒言

本研究で開発したフィリング重合膜の特徴は、性質の異なるグラフト重合相および多孔性基材より成り、それぞれに選択性発現、膨潤抑制の働きを分担させているところにある。重合膜の膨潤性は分離性能と密接に関係しているが、フィリング重合膜は基材の弾性力によってその膨潤性を制御できる。本章は、重合膜の溶解性および基材の弾性力をそれぞれ把握し、重合膜の膨潤抑制挙動を定量的に評価することを目的とする。

本研究で開発したフィリング重合膜は、直鎖状のポリメチルアクリレートとそれをとりまく結晶性ポリエチレンから成っている。結晶性ポリエチレンは、結晶を連結する鎖の弾性力により有機溶媒中での膨潤を抑える。結晶性ポリエチレンの溶解性と膨潤度の関係を表わす理論は、Michaels and Haussline(1965)により提案されている。

本章ではフィリング重合膜を、結晶性ポリエチレンにおけるアモルファス相の溶解性がポリメチルアクリレートに対するそれに置き替わったポリマーと考えた。まずポリメチルアクリレートの溶解性を調べた後、Michaels and Hausslineの理論を用いてポリエチレン基材の弾性力を評価して重合膜の膨潤挙動を考察した。また、ポリマーと溶媒の相互作用を表わすとき問題となるFlory parameter, χ (Flory, 1953)の濃度依存性を、新たに考慮して検討した。

5. 2 理論

5.2.1 結晶性ポリエチレンにおける膨潤理論のフィリング重合膜への応用

Michaels and Hausslein(1965)は、結晶性高分子であるポリエチレンの弾性力を考慮した膨潤の表現として、以下の理論を提出している。

膨潤過程における自由エネルギー変化は以下の式ようになる。

$$\Delta F = \Delta F^m + \Delta F^e \quad (5-1)$$

ΔF^m : グラフト重合相と溶媒との溶解の自由エネルギー、 ΔF^e : ポリエチレン結晶間における弾性エネルギー

溶解によるエネルギー変化はFloryの理論により表わす(Flory, 1953)。高分子結晶の伸長が図5-1のように起こると考え(Michaels and Haussline, 1965)、その弾性エネルギー変

化はフックの法則に従うとすると以下の式で表わせられる。

$$\Delta F^m = kT(n_s \ln v_s + n_p \ln v_p + n_a v_p \chi) \quad (5-2)$$

$$\Delta F^{e1} = \zeta \int \frac{K}{u} r dr = \frac{\zeta K r^2}{2 u} \quad (5-3)$$

k: ボルツマン定数、n: 溶媒の個数またはポリマー鎖の本数、v: 体積分率、 χ : フロリーパラメーター、 ζ : 弾性を持つポリマー鎖の本数、K: バネ定数、u: 弾性を持つポリマー鎖のユニット数、r: 伸びている弾性を持つポリマー鎖の長さ

添え字 s: 溶媒、p: アモルファス相のポリマー

本理論において、溶解にともなう体積変化を無視して、ポリマーおよび溶媒の濃度をセグメント分率 ϕ の替わりに体積分率vを用いている。従って、以下の式を仮定している。

$$v_s + v_p = 1 \quad (5-4)$$

これらの式を導出するにあたり、以下の仮定をおいている。

- 1) アモルファス相には弾性力のある鎖とない鎖があり、弾性力のある鎖のモル分率をfで表わす。
- 2) 弾性力のある鎖の伸長エネルギーは、フックの法則に従う。
- 3) 変形において弾性力のある鎖の数 ζ は変わらず、その長さrだけが変化する。
- 4) 変形は等方的である。

この理論をフィリング重合膜に適用する。ポリエチレン基材は結晶化度が高く、また重合膜中に占めるグラフト重合相体積が大きい(体積分率0.8-0.95)、膨潤によって生じる基材中のアモルファス相の体積をグラフト重合相体積に比べ無視できるほど小さいと考える。

基材の結晶相は全く有機溶媒に膨潤しないため、重合膜の溶解(ΔF^m)はグラフト重合相だけで起きると考える。基材の弾性力によるグラフト重合相の膨潤抑制の効果(ΔF^{e1})は、5-3式を用い、グラフト重合相をポリエチレンと同じ大きさを持つ分子ユニットからできているとして考察した。従って、アモルファスとは基材中のアモルファスとグラフト重合相の和を意味し、体積分率vはグラフト重合相と溶媒との体積分率を示す。

グラフト重合相が n_m モルのメチレン基(-CH₂-)で構成されていると考えると、以下の式が得られる。

$$r^2 \propto \Delta V_{tot} = n_s V_s + (A n_m + n_a) V_m \approx n_s V_s + A n_m V_m \quad (5-5)$$

$$A = (n_m V_m - V_p) / n_m V_m \quad (5-6)$$

r : 弾性力を持つポリエチレン鎖でつながれた結晶間の距離、 ΔV_{tot} : 重合および膨潤により増えた全重合膜体積、 n_s : 溶媒のモル数、 n_m : 基材アモルファス中のメチレン基のモル数、 V_s 、 V_m : 溶媒およびメチレン基のモル体積、 V_p : 基材にあった空孔体積
ここで膨潤により形成されるポリエチレン基材中のアモルファス相体積は、グラフト重合相の体積に比べて十分に小さいので、無視した。

5-3,4式を用いると溶媒1分子当りの基材弾性による化学ポテンシャル変化 $\Delta \mu_s^*$ は以下の式となる。

$$\begin{aligned} \Delta \mu_s^* &= \frac{\partial \Delta F^{*1}}{\partial n_s} = \frac{\partial \Delta F^{*1}}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial n_s} + \frac{\partial \Delta F^{*1}}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial n_s} \\ &= \frac{\zeta K r^2 V_m}{3 u \Delta V_{tot}} \end{aligned} \quad (5-7)$$

アモルファス中の弾性力を持つ鎖の割合 f は、定義より以下の式で表わせられる。

$$\zeta u / N_A = f n_m \quad (5-8)$$

N_A : アボガドロ数

従ってグラフト相に対し、メチレン基1モル当りの基材弾性によるケミカルポテンシャル変化 $\Delta \mu_m^*$ は、

$$\begin{aligned} \Delta \mu_m^* &= \frac{\partial \Delta F^{*1}}{\partial n_m} = \frac{\partial \Delta F^{*1}}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial n_m} + \frac{\partial \Delta F^{*1}}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial n_m} \\ &= \frac{\zeta K r^2 V_m}{3 u \Delta V_{tot}} \left\{ A - \frac{3}{2 f} \left(\frac{1}{V_p} + A - 1 \right) \right\} \end{aligned} \quad (5-9)$$

となり、 $\Delta \mu_s^*$ を $\Delta \mu_m^*$ で表わせられる。

$$\Delta \mu_s^* = \frac{V_s}{V_m \{ A - 3 (V_p^{-1} + A - 1) / 2 f \}} \Delta \mu_m^* \quad (5-10)$$

溶媒分子1モル当りの化学ポテンシャルは、以下の式で表わせられる。

$$\Delta \mu_m = \Delta \mu_m^* + \Delta \mu_s^* \quad (5-11)$$

$\Delta \mu_m^*$ は5-2式より、以下の式となる。

$$\Delta \mu_m^* = \partial \Delta F_m / \partial n_m = R T (\ln v_m + v_p + v_p^2 \chi_s) \quad (5-12)$$

χ_s : 溶媒活量から計算した χ

平衡における結晶性高分子では、アモルファス相と基材結晶相のエネルギーは釣り合っている。従ってこの膜の場合、グラフト重合相と基材結晶のエネルギーは釣り合うと考えられる。グラフト鎖もポリエチレンと溶解性の異なるメチレン基でできていていると考えると、1モルメチレン基当りの化学ポテンシャルは、以下の式で表わせられる。

$$\Delta \mu_m^c = \Delta \mu_m^* = \Delta \mu_m^m + \Delta \mu_m^* \quad (5-13)$$

$\Delta \mu_m^c$: 基材結晶の化学ポテンシャル変化、 $\Delta \mu_m^*$: アモルファス部における化学ポテンシャル変化、 $\Delta \mu_m^m$: アモルファス部の溶解に伴う化学ポテンシャル変化
結晶の化学ポテンシャルは、次の式で表わせられる。

$$\Delta \mu_m^c = - \Delta H_m (1 - T/T_m) \quad (5-14)$$

ΔH_m : ポリエチレン結晶におけるメチレン基1モル当りの融解熱、 T : 温度、 T_m : ポリエチレン結晶の融点

重合膜中での溶解は、すべてグラフト重合相で起こると考えると、その化学ポテンシャル変化 $\Delta \mu_m^*$ は、以下の式で表わせられる。

$$\Delta \mu_m^* = - R T \frac{V_m}{V_s} (v_m - v_m^2 \chi_p) \quad (5-15)$$

R : 気体定数、 χ_p : ポリマー活量から計算した χ

5-12, 13, 14式より、 $\Delta \mu_m^*$ が表わせられる。

$$\Delta \mu_m^* = - R T \left\{ \frac{\Delta H_m}{R T} \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) + \frac{V_m}{V_s} (v_m - v_m^2 \chi_p) \right\} \quad (5-16)$$

従って、5-1, 2, 9, 15式を合わせると以下の式が導きだせる。

$$\ln a_s = \ln v_s + v_p + v_p^2 \chi_s$$

$$= \frac{v_s}{v_m} \frac{\Delta H_m}{R T} \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) + (v_s - v_s^2 \chi_p) \quad (5-17)$$

$$\left\{ A - 3 (v_p^{-1} + A - 1) / 2 f \right\}$$

a_s : 溶媒の活量

5-16式右辺の第4項を省けば、基材のない純粋なポリマーの式となる。この項は基材による膨潤度の抑制を表わしている。また、 χ に濃度依存性があるとき、 $\chi_s \neq \chi_p$ であることに注意しなければならない。 χ_s 、 χ_p の違いについては、後で述べる。

5-16式中パラメーターとして残るのは f だけであり、 f は濃度、温度に依存しない重合膜に固有の値である。純粋なポリMAに対するガス取着実験より求めたポリマーと溶媒の相互作用を表わす χ_s 、 χ_p と重合膜に固有の値 f を5-16式に代入すると、フィリング重合膜の膨潤度 v_p と溶媒活量 a_s の関係が求められる。

5.2.2 χ の濃度依存性

溶解に伴って高分子と溶媒の自由体積が変化するため、 χ には高分子濃度依存性がある(Eichinger and Flory, 1968)。Flory(1965; 1970)は χ_s をポリマーの膨潤度および温度の関数とし、定温下では以下の式で近似できるとしている。

$$\chi_s = M_0 + M_1 \phi_p + M_2 \phi_p^2 + M_3 \phi_p^3 + \dots \quad (5-18)$$

ϕ_p : ポリマーのセグメント分率

ポリマーのセグメント分率 ϕ_p は、以下の式で定義される。

$$\phi_p = \frac{w_p v_p^*}{w_p v_p^* + w_s v_s^*} \quad (5-19)$$

$v_{p,s}^*$: 単位重量当りの高分子および溶媒のかたいセグメント芯体積、 $w_{p,s}$: 高分子および溶媒の重量分率

Floryの理論に従えば、溶解の自由エネルギー変化は以下の式となる。

$$\Delta F_m = kT(n_s \ln \phi_s + n_p \ln \phi_p + n_s \phi_p \chi) \quad (5-20)$$

ϕ_s , ϕ_p : 溶媒およびポリマーのセグメント分率

χ_s が ϕ の関数であるから χ も ϕ の関数であると考えられる。 χ を ϕ の関数とし、ポリマーは溶媒分子と同じ大きさのλモルのセグメントからできていると仮定する。また、λは

十分に大きく、 ϕ_p があまり小さくないとき（ポリマーがほとんど溶解しきっている状態を除く）、溶媒セグメント1モル当たりまたはポリマー中のセグメントユニット1モル当たりのケミカルポテンシャルの差 $\Delta\mu_s^m$ 、 $\Delta\mu_p^m$ はそれぞれ以下の式となる。

$$\Delta\mu_s^m = \partial \Delta F_m / \partial n_s$$

$$= RT \left\{ \ln \phi_s + \phi_p + \phi_p^2 \left(\phi_s \frac{\partial \chi}{\partial \phi_s} + \chi \right) \right\} \quad (5-21)$$

$$\Delta\mu_p^m = \left\{ M_p v_p^* / (F M_s v_s^*) \right\} \partial \Delta F_m / \partial n_p$$

$$= -RT \frac{M_p v_p^*}{M_s v_s^*} \left\{ \phi_s - \phi_s^2 \left(\phi_p \frac{\partial \chi}{\partial \phi_p} + \chi \right) \right\} \quad (5-22)$$

M_p, M_s : ポリマーおよび溶媒の分子量

従って、 χ_s および χ_p は以下の式で表わされる。

$$\chi_s = \phi_s \frac{\partial \chi}{\partial \phi_s} + \chi \quad (5-23)$$

$$\chi_p = \phi_p \frac{\partial \chi}{\partial \phi_p} + \chi \quad (5-24)$$

$$\phi_s \chi_s + \phi_p \chi_p = \chi \quad (5-25)$$

χ に濃度依存性があれば $\chi_s \neq \chi_p$ となることが分かる。

5. 3 実験

5.3.1 素材

ベンゼンおよびクロロホルムは凍結脱気法により完全に溶存ガスを除いた後に使用した。ポリメチルアクリレート(MA)は重量平均分子量(Mw): 30700、数平均分子量(Mn): 10600のトルエン溶液を用いた。ポリMAは、厚み約40 μ mとなるようにキャストした後、50°Cで1-2日間真空乾燥した後に使用した。

重合膜はHDPE3基材（膜厚5 μ m）に10W、60s、0.1mbarのAr雰囲気下でプラズマを照射し

た後、モノマー溶液と接触させ30°Cでグラフト重合を行った。モノマー溶液はメタノール/水:50/50wt%溶媒にMAを10wt%加えた。

1.5-3.4mg/cm²重合した膜をそのまま取着実験に用いた。

5.3.2 ガス取着実験

クォーツスプリングを用いたガス取着実験装置を図5-2に示す。溶媒蒸気の活量 a_s を以下の式により求めた(Bonner and Prausnitz, 1974; Saeki et al., 1981)。

$$a_s = \frac{P_p}{P_s} \exp\left(-B_s \frac{P_p - P_s}{RT_p}\right) \quad (5-26)$$

P_s , P_p : 液側および高分子側温度における溶媒蒸気の飽和蒸気圧、 T_p : 高分子側温度、

B_s : 温度 T_p における溶媒の第2ビリアル係数、 R : 気体定数

恒温槽温度は $\pm 0.05^\circ\text{C}$ まで制御した。各溶媒活量における平衡取着量は、十分に安定になったときの値とした。また、スプリング、つなぎ、パンに対する取着量および、スプリング、つなぎ、パン、高分子および取着液による浮力の補正を行った。

5. 4 結果および考察

5.4.1 χ の濃度依存性

a_s の実験値より計算されるベンゼン/ポリMA系およびクロロホルム/ポリMA系における χ_s と溶媒のセグメント分率 ϕ_s の関係を図5-3に示す。黒いプロットは23.5°Cにおける既往のデータ(Saeki et al., 1983)を示す。どちらの系についても、 χ_s と ϕ_s の関係は実験した範囲で23.5°Cの既往の結果と一致している。クロロホルム系の方がベンゼン系よりも χ の値が低く、溶解力が大きいことが分かる。ベンゼン/ポリMA系については、実験した範囲において、あまり χ_s の濃度依存性はなかったが、クロロホルム/ポリMA系においては、 χ_s の大きな濃度依存性が確認できた。

5.4.2 重合膜の膨潤挙動

ここからは、Michaels and Haussline(1965)の理論を適用するため、Floryパラメーターを5-20式の代わりに5-2式を用いて、セグメント分率でなく体積分率で定義し直す。水を溶媒としてプラズマ開始重合法によりアクリレートおよびメタクリレート類を重合すると、極めて大きな分子量を持つ直鎖状高分子が得られる(Osada et al., 1983)。従って今回作成した重合膜中のグラフト相は分子量がある程度大きいと考えられ、溶解性に与える分子量の影響は考えない。ポリメチルアクリレート/ベンゼンまたはクロロホルム系における溶媒の体積分率とFloryパラメーター χ の関係を図5-4に示す。体積分率で計算しているの、図5-3と若干異なる。ここで求めた χ を用いて、フィリング重合膜の膨潤挙動を考察し

た。ベンゼン系については、 χ の濃度依存性があまり顕著ではないので、 $\chi = 0.35$ で濃度によらず一定とし、クロロホルム系では χ_s を ϕ の多項式として近似した。

ベンゼン/ポリMAまたはMA重合膜系における、溶媒活量と溶媒の体積分率の関係を図5-5に示す。重合膜については、グラフト重合相における溶媒とポリマーの体積分率として示している。実線は $\chi = 0.35$ として、5-11式より計算した。いずれの重合膜も、ポリメチルアクリレートよりも溶媒の体積分率（ここより膨潤度と定義する）が小さく、基材によりグラフト重合相の膨潤が抑制されていることが分かる。また、膨潤抑制効果は重合量 $2.1\text{mg}/\text{cm}^2$ の膜で最も大きかった。第3章の結果よりモノマー溶液は50/50wt%のメタノール水溶液を用いており、基材内部までほぼ均一に重合していると考えられる。

重合量が増加するに従い基材中の孔がグラフト鎖で埋められ、基材中のグラフト重合相の密度が増加する。さらに重合量が増加すると、その密度が純粋なポリメチルアクリレートとほぼ等しくなるため、基材内部ではグラフト鎖は成長しにくくなり、基材表面部にグラフト重合相が主に形成する。従って $1.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 重合膜では、基材内部の孔がグラフト鎖で埋められておらず、膨潤度が大きくなったと考えられる。また $3.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 重合した膜は、基材表面部にもグラフト重合相が形成され、この部分は基材により膨潤を抑制されていないため、膨潤度が大きくなったと考えられる。従って $2.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 重合した膜を、基材中の孔がポリメチルアクリレートで完全に充填されたポリマーと考え解析する。

ベンゼン/ポリメチルアクリレートまたはMA重合膜に対する溶媒活量と溶媒の体積分率の関係を図5-6に示す。5-16式に於ける弾性鎖比率 f の値を、0.03-0.50に変化させた計算線も併せて示す。重合膜の膨潤度は、 f が約0.1のときの計算線にほぼ一致している。

クロロホルム/ポリ(MA)系では図5-4より、 χ_s が v_s の値により変化することが分かっている。従って、5-24、25式より $\chi_p \neq \chi_s$ となる。しかし χ_p の境界値が与えられないため χ_s と v_s の関係から χ_p を計算することはできない。そこで χ_p を $-1 \sim 1$ まで変化させ、グラフト重合相の膨潤度 v_p に与える影響を調べた結果を図5-7に示す。この系においては、 χ_p が -1 まで大きく変化しても、膨潤度 v_p はあまり変わらないことが分かる。従ってこの系においても $\chi_p = \chi_s$ として解析する。

クロロホルム/ポリメチルアクリレートまたはMA重合膜に対する溶媒活量と溶媒の体積分率の関係を図5-8に示す。この系に関しても $f=0.1$ のときの計算線に重合膜の膨潤度は一致している。つまり理論通りパラメーター f の値は溶媒の種類、濃度によらず一定であることが分かる。したがってグラフト重合相に対する溶解性を表わすFloryパラメーター χ および溶媒の種類、濃度に依存しない重合膜に固有のパラメーター f を決めることにより、重合膜の様々な溶媒に対する膨潤度を予測することができる。また f の値は、基材の材質、結晶化度および空孔率により決まる値と考えられる。

5.4.3 フィリング重合膜および架橋膜における膨潤挙動の比較

単純な4官能性の架橋ポリメチルアクリレートの場合、Floryの式よりその膨潤度は以下の式で評価できる(Flory and Rehner, 1943; Flory, 1950)。

$$\ln(a_0) = \ln v_s + v_p + \chi v_p^2 + v_s f (v_p^{1/2} - v_p/2) \quad (5-27)$$

f: 単位乾燥ポリマー体積当りの架橋点の数

5-16または5-28式を用いて、MAフィリング重合膜および架橋ポリメチルアクリレートの膨潤度と溶媒活量の関係を計算した。溶媒と直接接しているときの膨潤度 ($a_0=1$ における膨潤度) を考える。ベンゼンまたはクロロホルムに対する $a_0=1$ における膨潤度 v_0 と、その膨潤度で平衡になるために必要なフィリング重合膜の弾性鎖分率 f または架橋膜の架橋度 f の関係をそれぞれ図5-9、10に示す。どちらの系に対しても、弾性鎖の比率が増えるほど、また架橋点の数が増えるほどより膨潤を抑えることが分かる。同じ f または f の値を持つポリメチルアクリレートでは、ベンゼンに対してよりもクロロホルムに対する膨潤度の方が大きい。

ポリエチレンフィルムにおける弾性鎖の割合 f は0.3-0.4程度であるが(Michaels and Haussline, 1965; Doong and Ho, 1991)、フィリング重合膜においてグラフト重合相に対する弾性鎖の割合が0.3程度の重合膜を作成すれば、膨潤平衡におけるベンゼンまたはクロロホルムに対する溶媒の体積分率は、それぞれ0.2または0.5と高い値を得られる。架橋膜の場合、同程度の膨潤抑制効果を実現するためには、ポリメチルアクリレート体積当りに占めるモノマーユニット数は約 14 mmol/cm^3 であるのに対し、それぞれ 12.9 mmol/cm^3 という極めて高い架橋度が必要である。ベンゼンまたはクロロホルム系において、今回作成したフィリング重合膜と同程度の膨潤抑制効果 ($f=0.1$) を得るためには、架橋点の数がそれぞれ 1.8 mmol/cm^3 、 1.4 mmol/cm^3 必要であり、架橋点間に存在するモノマーユニット数の平均が10個以下の高密度架橋膜を作成しなければならない。従って本研究で開発したフィリング重合膜は、高分子の膨潤を抑制する優れた方法であることが分かる。

5. 5 結 言

フィリング重合膜の膨潤挙動を考察し、以下の結論を得た。

- 1) ベンゼンまたはクロロホルム/ポリメチルアクリレート系に対し、ガス収着実験よりFloryパラメーター χ をそれぞれ測定した。
- 2) Michaels and Hausslineにより提案された結晶性ポリマーの弾性力を含む膨潤性の理論を、フィリング重合膜に適用できることを示した。
 χ に濃度依存性がある場合、溶媒活量から求める χ_s とポリマー活量から求める χ_p が異

なることを指摘したが、今回取り扱った系については $\chi_p = \chi_s$ と近似しても膨潤度 v_p にはあまり影響しないことを確認した。

3) Floryの理論を用いてポリメチルアクリレート架橋膜の膨潤性も考察し、架橋膜により本研究で開発したフィリング重合膜と同程度の膨潤抑制効果を得るためには、モノマーユニット10個に対し1個以上の架橋構造が必要となることを示した。

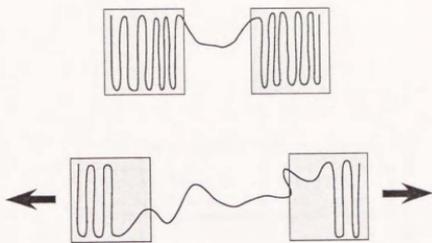


Figure 5-1. Schematic effect of load on intercrystalline tie segment length and elongation.

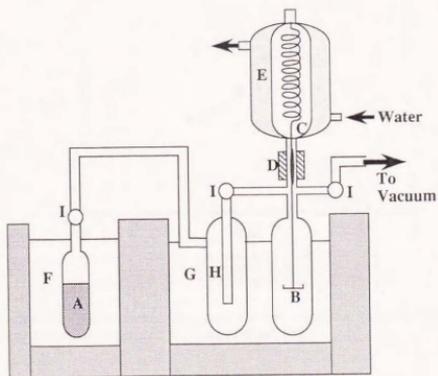


Figure 5-2. Apparatus of Organic-vapor Sorption Measurement

A; Solvent, B; Polymer Sample, C; Quartz Helix, D; Differential Meter, E; Water Jacket, F; Constant Temperature Bath (Temp: T_1), G; Constant Temperature Bath (Temp: T_p), H; Gas Reservoir, I; Stop Cock

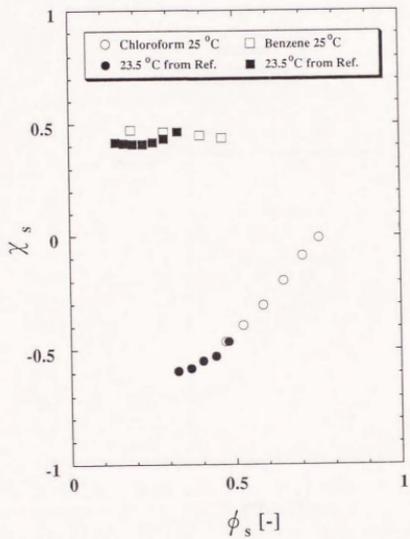


Figure 5-3. Relationship between solvent segment fraction and Flory parameter estimated from solvent activity.

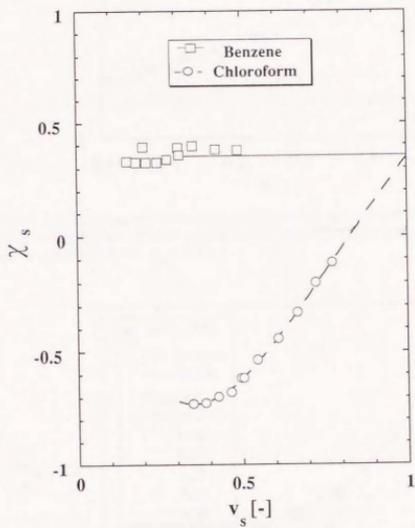


Figure 5-4. Relationship between solvent volume fraction and Flory parameter estimated from solvent activity.

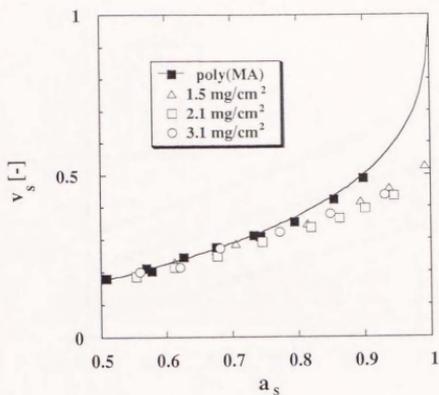


Figure 5-5. Relationship between solvent activity and solvent volume fraction of poly(MA) or MA grafted membrane / Benzene system (the line is calculated from $\chi_s = 0.35$).

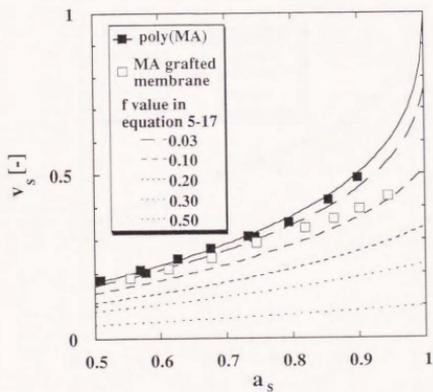


Figure 5-6. Relationship between solvent activity and solvent volume fraction of poly(MA) or MA grafted membrane / Benzene system (The lines show calculated from the theory in the text).

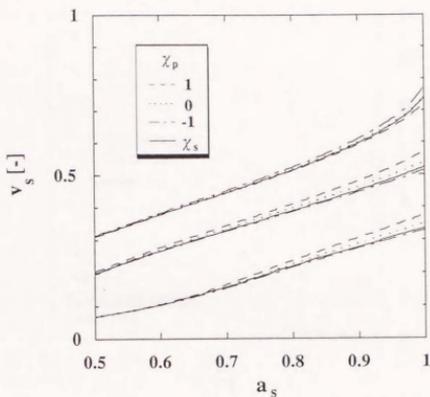


Figure 5-7. Relationship between solvent activity and solvent volume fraction of MA grafted membrane / Chloroform system (the lines are calculated from the theory in the text).

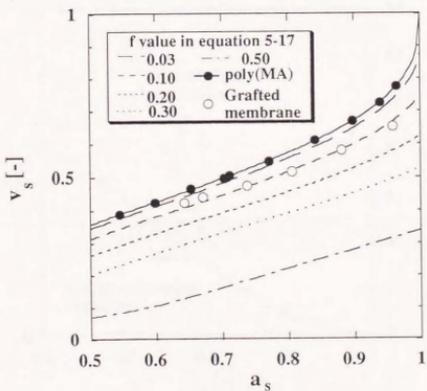


Figure 5-8. Relationship between solvent activity and solvent volume fraction of poly(MA) or MA grafted membrane / Chloroform system (the lines are calculated from the theory in the text).

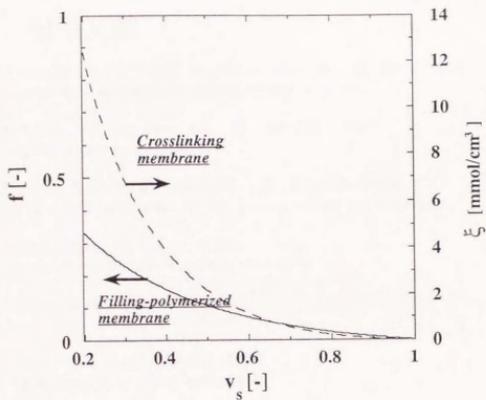


Figure 5-9. Relationship between solvent volume fraction at $a_s=1$ and elasticity coefficient, f , or amount of crosslinking, ξ , for poly(MA)/Benzene system.

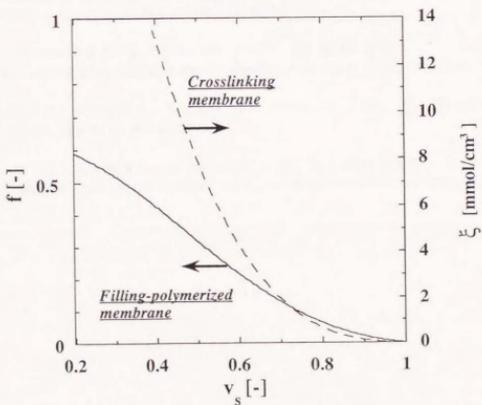


Figure 5-10. Relationship between solvent volume fraction at $a_s=1$ and elasticity coefficient, f , or amount of crosslinking, ξ for poly(MA)/Chloroform system.

第5章 引用文献

- Bonner D.C.; Prausnitz J.M., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 12, 51-73 (1974).
"Thermodynamic properties of some concentrated polymer solutions."
- Doong S.I.; Ho W.S.W., Ind. Eng. Chem. Res., 30, 1351-1361 (1991).
"Sorption of organic vapors in polyethylene."
- Eichinger B.E.; Flory P.J., Trans. Faraday Soc., 64, 2035-2052 (1968).
"Thermodynamics of polymer solutions. Part I. Natural rubber and benzene."
- Flory P.J., J. Chem. Phys., 18, 108-111 (1950).
"Statistical mechanics of swelling of network structures."
- Flory P.J., "Principles of Polymer Chemistry",
Cornell University Press: Ithaca, N.Y. (1953).
- Flory P.J., J. Amer. Chem. Soc., 1833-1838 (1965).
"Statistical thermodynamics of liquid mixtures."
- Flory P.J., Discuss. Faraday Soc., 49, 7-29 (1970).
"Thermodynamics of polymer solutions."
- Flory P.J.; Rehner J.J., J. Chem. Phys., 11, 521-526 (1943).
"Statistical mechanics of cross-linked polymer networks."
- Michaels A.S.; Hausslein R.W., J. Polym. Sci. Part C, 10, 61-86 (1965).
"Elastic factors controlling sorption and transport properties of polyethylene."
- Saeki S.; Holste J.C.; Bonner D.C., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 19, 307-320 (1981).
"Sorption of organic vapors by polystyrene."
- Saeki S.; Holste J.C.; Bonner D.C., J. Polym. Sci., 21, 2049-2056 (1983).
"The effect of polymer side chains on vapor sorption in polyacrylate and polymethacrylate solutions."

第6章 フィリング重合膜における P V透過性の定量的予測

6. 1 緒言

6.1.1 研究の背景および目的

分離系に対し高選択性を発現する素材の探索および基材強さの制御は、分離膜を設計する際に大切となる。計算によって任意のグラフト重合および任意の強さの基材を用いた膜に対する任意の溶液のPV透過性が予測できれば、重合膜の設計が可能となる。

本章の目的は、フィリング重合膜によるPV透過性を理論的に予測することである。溶媒の高分子膜中での透過性は、溶媒の膜への溶解性と膜中での拡散性によって決まる。この溶解性および拡散性をそれぞれ予測することにより、任意の基材強さにおけるフィリング重合膜のPV透過性を理論的に予測する。

6.1.2 既往のPV透過理論

Paulら(Paul and Ebra-Lima, 1970; 1971; Paul, 1973; Paul and Carranza, 1973; Paul and Paciotti, 1975)はPV透過は、Fickの法則に従うとして以下の式のように表わした。

$$Q_t = - \frac{\rho_s D}{(1-v_s)} \frac{\partial v_s}{\partial z} \quad (6-1)$$

Q: 透過流束, ρ_s : 密度, v_s : 膜中での体積分率, D: 相互拡散係数。

z: 供給液側界面を基準点とした膜厚方向の距離

これを膜厚方向に積分すると以下の式になる。

$$P_s = Q_s l = \int \frac{v_{s1} \rho_s D}{v_{s2} (1-v_{s2})} dv_s \quad (6-2)$$

P: 透過係数, l: 膜厚

v_{s1} および v_{s2} は供給液および透過蒸気界面における膜中での溶媒の体積分率であり、定常状態においては界面でそれぞれ平衡関係が成立していると考えられ、 v_{s1} は溶媒活量が1のときの飽和度であり、 v_{s2} は透過蒸気の蒸気圧に依存する。多くのPV透過の場合、 v_{s2} は0に近い値となる。膜高分子に対する溶媒の溶解性や拡散係数の濃度依存性を考慮し、この式により解析した結果、単成分でのPV透過性がよく表わせることを示した。この理論では拡散係数の濃度依存性を実験値からの近似式で表わしている。

Huangらの研究(Rhim and Huang, 1992; Yeom and Huang, 1992)では、拡散係数の濃度依存性をYasudaらのFree Volume理論(Fujita and Kishimoto, 1958; Fujita et al., 1959)により表わし、PV透過性を考察している。彼らの研究ではPV透過性を表わすパラメーターをPV透過の実験結果からのフィッティングパラメーターとして求めている。

2成分系のPV透過性については、Fickの法則では表わせられないため、一般に化学ポテンシャルの勾配によって透過する溶解拡散モデルが用いられる(Wulder and Smolders, 1984; Wulder et al., 1985a; 1985b)。この理論には仮定が多く、また本章では単成分の透過だけを扱うため、本研究ではFickの法則を用いる。

既往のPV透過理論においてPV実験や溶解実験結果から透過性を表わすパラメーターを求めて理論的に透過性を考察した例は多くあるが、本研究のように理論(Unifac-FV理論やFree Volume理論)のみから透過性を予測した例はない。

6.1.3 PV透過性の予測

6-2より溶媒活量が1のときの膨潤度 v_s 、および膨潤度と相互拡散係数(D)の関係が決まれば、透過係数Pは決まる。第5章においてフィリング重合膜の膨潤挙動を表わす式を提案した。この式を以下に示す。

$$\ln a_s = \ln v_s + v_p + v_p^2 \chi_s$$

$$\frac{v_s}{v_m} = \frac{\Delta H_m}{R T} \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) + (v_s - v_s^2 \chi_p) \quad (6-3)$$

$$\{ A - 3(v_p^{-1} + A - 1)/2 f \}$$

a_s : 溶媒の活量、 χ_s 、 χ_p : 溶媒またはポリマー活量から計算した χ 、 f :アモルファス相中の弾性鎖のモル分率

この式は、溶媒活量とグラフト重合相におけるポリマーおよび溶媒の体積分率 v_p 、 v_s の関係を表わしている。 f は重合膜に固有の(たぶん基材について固有な)値で、温度や膨潤度、溶媒の種類には依存しないはずである。この式の中でパラメーターは χ と f のふたつだけである。従って、それぞれの系について χ の値が予測できれば、それぞれの強さの基材に任意のグラフトモノマーを重合した膜の膨潤挙動が予測できる。

また、フィリング重合膜中での膨潤度と溶媒の拡散係数の関係については、Free Volume理論を利用して考察する。

これら予測した χ およびDと膨潤度の関係より、6-2.3式を用いて、任意のグラフト重合相/溶媒の組合せにおける任意の基材強さのフィリング重合膜に対するPV透過性をが予測する。

5.1.4 溶解性を表わす χ パラメーターの予測

1) χ パラメーターの理論的取扱

χ パラメーターは本来、濃度依存性を示さないはずであるが、多くの実高分子溶液系では濃度依存性を示すことが知られている。この χ パラメーターの実験値を理論的に予測するために、Floryは溶解に伴う体積変化、セグメントの空間的自由度およびセグメントの重なり合いを考慮した細胞理論により、以下の式で表わした(Flory, 1965; 1970; Eichinger and Flory, 1968)。

$$\chi_s = \frac{1}{RT\phi_p^2} \left\{ V^*_s(X_{sp} - v^-TQ_{sp})\theta_p^2 \frac{1}{v^-} + P^*_s V^*_s \left(\frac{1}{V_s} - \frac{1}{v^-} + 3T^- \ln \frac{v_s^{-(1/\alpha)} - 1}{v_s^{-(1/\alpha)} - 1} \right) \right\} \quad (6-4)$$

$$V^*_s = M_s v^*_s \quad (6-5)$$

V : 分子量, v^- : 換算体積, v^* : 芯体積, ϕ : セグメント分率, θ : サイト分率, P^* : 特性圧力, T^- : 換算温度, X_{sp} : 交換相互作用エンタルピーパラメーター, Q_{sp} : 交換相互作用エントロピーパラメーター

これら換算体積、特性圧力および温度を求めるためには、溶媒およびポリマーに関する熱膨張係数ならびに熱圧力係数の実測値が必要となり、 X_{sp} を求めるためには溶解による体積変化率または溶解熱の実測値が必要となる。また、 Q_{sp} は χ の実測値と理論値を適合させるためのフィッティングパラメーターであり、物理的な意味は不明である。

Hamada and Shiomiら(Hamada et al., 1980; Fujisawa et al., 1980; Shiomi et al., 1980; 1990)はフィッティングパラメーターである Q_{sp} を含まない式を導くために、上記のFloryの式を改良した。セグメントの外部自由度に関し、Floryは溶媒とポリマーの加成性を仮定しているが、Hamadaらは溶媒とポリマーの相互作用を表わす項をいれた。また、Floryらは溶媒とポリマーの芯体積が等しいとしていたが、Hamadaらは異なるとして理論を展開した。この理論により χ を求めるには溶解による体積変化率および溶解熱の両方が必要となるが、実験値と理論値の適合性は十分とはいえない。

最近になって、Liら(1991)はHamadaらの式を改良し、溶媒/ポリマーの2成分系における χ パラメーターが実験値とよく適合する式を導いた。この理論では、Hamadaらの理論を発展させ、混合後のセグメントの平均質量は溶媒とポリマーの質量の加成的にはならないとし、また混合の際の非ランダム性を考慮して理論を展開した。

このように理論的に χ を求めるためには溶媒およびポリマーに関する熱膨張係数ならびに熱圧力係数、溶解による体積変化率および溶解熱の正確な実測値が必要となる。また、共重合体または2成分溶媒系についてこの理論を展開するためには、より多くの物性値が必要となることが予想される。

このように現在提出されている厳密な理論により χ の値を予測することは、必要となる基礎物性値が多すぎ適応できる系が限られている。そこで本章では、 χ の予測に原子団寄与法によるUNIFAC-FV理論がどの程度適用できるか検討する。

2) Unifac-FV法による推算

Oishi and Prausnitz(1978)は溶媒活量とポリマーへの溶解度の関係を推算するUnifac-FVモデルを提案した。このモデルは低分子の気液平衡を推算するUnifacモデル(Fredenslund et al., 1977)に、高分子溶液の場合無視できなくなる溶解に伴う体積変化を表わす自由体積項を加えたモデルである。このモデルでは基礎物性値は必要とせず、ポリマーおよび溶媒の分子式だけから推算が可能である。

ポリイソブチレン/ベンゼン、シクロヘキサン、*n*-ペンタン系、ポリエチレンオキササイド/ベンゼン系、ポリスチレン/メチルエチルケトン、プロピリアセテート、アセトン系など多くの2成分混合系において、このモデルによる計算値と実験値はよく適合している。しかしながら、溶媒の外部自由度を表わす C_i は多くの場合1.1となるが、極性が大きい系や大きい原子を含む系では例外も多く、ポリマー/溶媒系に固有のフィッティングパラメーターとなっている(Gottlieb and Herskowitz, 1982)。

Doong and Ho(1991)は C_i を1.1とし、脂肪族および芳香族炭化水素中でのポリエチレンの膨潤度をUnifac-FV理論およびMaichaels and Haussline理論により解析して、その溶媒活量および温度依存性が実験値と良好に一致することを示した。

Arai and Iwaiら(Arai and Iwai, 1980; Iwai et al., 1985; Itsuno et al., 1985; Iwai and Arai, 1989)は、無限希釈状態における溶解度を表わすHenry定数を、外部自由度 C_i を系に依存する値として原子団寄与法より求め、解析した。この理論により脂肪族または芳香族炭化水素類/ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブタジエンおよびポリブタジエン-スチレン共重合体系のHenry定数が実験値と一致することを確認した。ポリスチレン-ブタジエン共重合体中のポリスチレンの重量%とオクタンに対するHenry定数の関係を図6-1に示す。このモデルによりHenry定数の共重合体組成依存性を表わすことができている。しかし極性基についての値は求められていない。

6.1.5 フィリング重合膜中での拡散性の予測

ポリマー中における溶媒の拡散係数は、ポリマーの膨潤度に非常に影響される。フィリングポリマー中での溶媒の拡散は、膨潤度が同じ通常のポリマー中での拡散と変わらない

と考えられ、Free Volume理論をそのまま適用できるはずである。

FujitaらのFree Volume理論(Fujita and Kishimoto, 1958; Fujita et al., 1959)は、Vrentas and Dudaによって発展し(Vrentas and Duda, 1977a; 1977b; 1977c; Vrentas et al., 1982)、現在ではフィッティングパラメーターなしに多くの系について自己拡散係数(D_1)および相互拡散係数(D)の濃度依存性が表わされている(Duda et al., 1982; Ziehlinski and Duda, 1992)。式を以下に示す。

$$D_1 = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \times \exp\left(\frac{-(w_1 V^*_{z_1} + w_2 \xi V^*_{z_2})}{w_1 (K_{11}/\gamma)(K_{21}-T_{z_1}+T) + w_2 (K_{12}/\gamma)(K_{22}-T_{z_2}+T)}\right) \quad (6-6)$$

$$D = D_1 (1 - v_1)^2 (1 - 2 \chi v_1) \quad (6-7)$$

$$\xi = \frac{V_1(0)}{V_{z_1}} = \frac{M_1 V^*_{z_1}}{M_{z_1} V^*_{z_2}} \quad (6-8)$$

$$V_{z_1} = 0.6224 T_{z_2} - 86.95 \quad (6-9)$$

ここに出ているパラメーターは χ を除いてすべて次の表6-1,2に示されている。この表に示したポリマーと溶媒の組合せに対して、自己および相互拡散係数が計算できる。例えばエチルベンゼン/ポリスチレン系に対する D_1 および D の計算値と実験値の比較を図6-2,3にそれぞれ示す。ほぼ良好に一致していることが分かる。

6-7式の χ は5-2式により定義される。また、相互拡散係数(D)についてはポリマーの拡散性を無視しているため、溶媒濃度が高い領域では6-7式を用いることはできない。

この理論の他に、Doong and Ho(1992)はVrentas and DudaのFree Volume理論にPace and Dadyner(1979a; 1979b; 1979c; 1979d; 1979e)のMolecular Theoryを組み合わせたHybrid Modelを提案し、ポリエチレン中での種々の溶媒の拡散性を良好に予測している例がある。

6. 2 実験

6.2.1 素材

重合膜はHDPE3基材(膜厚5 μ m)に10W、60s、0.1mbarのAr雰囲気下でプラズマを照射した後、モノマー溶液と接触させ30°Cでグラフト重合を行った。モノマー溶液はメタノール/水:50/50wt%溶媒にMAを10wt%加えた。

6.2.2 PV透過実験

重合量2mg/cm²の重合膜について、25°CにおけるPV法による単成分透過実験を行った。透過溶媒としてベンゼン、トルエン、クロロホルムおよび四塩化炭素を用いた。

6. 3 結果および考察

6.3.1 Unifac-FV理論による χ の予測

純粋なポリメチルアクリレート/ベンゼン系での溶媒活量と膨潤度 v の関係について、Unifac-FV理論により予測した計算値と実験値の比較を行った結果を図6-4に示す。ポリメチルアクリレート/ベンゼン系では $C_1=1.5$ で実験値と推算値はよく一致した。種々の溶媒とポリメチルアクリレート系での χ の濃度依存性についてUnifac-FV理論により計算した結果と実験値の比較を図6-5に示す。実験値はベンゼンまたはクロロホルム系の一部は本研究で求めた値であり、それ以外はSaekiらの結果を引用した。ただし χ は5-2式で定義している。トルエン、四塩化炭素系において C_1 はそれぞれ2.1および1.1で実験値と計算値はほぼ一致した。しかしクロロホルム系については C_1 を変化させても実験値と推算値の一致は良くなかった。このように極性が大きく、Clのような大きい原子を含む系では、Unifac-FV理論により溶解性を予測することはできないようである。

現在のところ極性の強くないポリマー/芳香族および脂肪族炭化水素系に関し、Unifac-FV理論により、溶媒活量と膨潤度の関係が推算でき、そのポリマーをグラフト重合したときのフィリング重合膜の膨潤挙動を定量的に予測できる。

6.3.2 DudaらのFree Volume理論による拡散係数の予測

ポリメチルアクリレート/ベンゼン、トルエン、クロロホルムまたは四塩化炭素系について、DudaらのFree Volume理論により予測した25°Cでの膨潤度と自己拡散係数または相互拡散係数の関係をそれぞれ図6-6、6-7に示す。ポリMA/ベンゼン、トルエンまたは四塩化炭素系についてはUnifac-FV理論により計算した χ を、ポリMA/クロロホルム系については v の多項式で近似した χ をそれぞれ用いた。この結果より膨潤度の低い領域($v<0.4$)では、拡散係数に大きな濃度依存性があることが分かる。4種の溶媒の中ではクロロホルムの拡散係数が最も大きな値を示した。

本研究においてはこれら拡散係数の計算値の妥当性を検討していないが、フィリング重

合膜によるPV透過性の計算値と実測値の関係より検討する。

5.3.3 フィリング重合膜におけるPV透過性の予測

基材の存在およびPV透過状態における膜の膨潤を考慮して検討した(付録参照)。

χ について、ポリMA/ベンゼン、トルエンまたは四塩化炭素系についてはUnifac-FV理論からの計算値を、クロロホルム系については v_1 の多項式で近似した値を用い、6-1式およびFree Volume理論より計算した拡散係数からPV透過性を検討した。PV透過時の膨潤度の膜厚方向分布の計算結果を図6-8に示す。クロロホルム系では膜がかなり膨潤していることが分かる。トルエンおよび四塩化炭素系では、ほぼ同様の分布が得られた。

乾燥時の膜厚を $11.0\mu\text{m}$ 、 f の値を0.1として、計算より求められる透過流束を実験値と比較し表6-3に示す。四塩化炭素系においては計算値が若干大きくなったが、それ以外の系では実験値と計算値はよく一致している。この結果より拡散係数の計算値もほぼ妥当であったことが分かる。

基材の弾性力(f)を変化させたときの、ベンゼン、トルエン、クロロホルムに対するPV透過係数の変化を図6-9に示す。いずれの系においても弾性率 f の値が大きくなると透過係数は減少する。ベンゼンおよびトルエンの場合にはその減少が顕著に現れ、 f が0.1以下では透過性が非常に低くなる。クロロホルムの場合は弾性率を大きくしてもある程度の透過性が得られることが分かる。

このように溶解性(χ)および拡散性(D)を予測することにより、任意の膨潤抑制効果(f)を持つフィリング重合膜のPV透過性を予測できることが分かった。

6. 4 結 言

ポリMA/ベンゼン、トルエン、クロロホルムまたは四塩化炭素系について、溶解性、拡散性およびポリMAをグラフト重合体としたときのフィリング重合膜のPV透過性を検討し、以下の結論を得た。

- 1) Unifac-FV理論を用い極性の強いクロロホルムを除く溶媒系に関し、相互作用パラメーター(χ)が推算でき、そのポリマーをグラフト重合したときのフィリング重合膜の膨潤挙動を定量的に予測できることを示した。
- 2) Dudaらが提案したFree Volume理論によりポリMA中での4種の溶媒の相互拡散係数(D)を推算した。
- 3) 推算または近似した χ および D を用い、理論的にフィリング重合膜のPV透過性を予測し、予測値は実験値と良好に一致した。また、膨潤抑制効果(f)がPV透過性に与える影響を検討した。

6. 5 付録

6.5.1 PV透過性を表わす式の導出

6-2式から求められるのは透過係数Pであり、実験値となる透過流束Qを予測するためにはPV透過状態における膜厚を求めなければならない。この膜厚の変化についてはPaulら(Paul and Paciotti, 1975)が既に考慮している。また、PV透過状態において膜は膨潤しているため、膜厚だけでなく膜面積も乾燥状態とは異なるはずである。溶媒とポリマーの混合による体積変化は無視でき、重合膜は等方的に膨潤するものと仮定して解析する。膜面積変化を考慮すると6-2式は以下のようになる。

$$J_s l = \int \frac{v_{s1} \rho_s A D}{v_{s2} l - v_s} d v_s \quad (6-10)$$

$$A/A_d = 1/v_p^{(1/3)} \quad (6-11)$$

$$Q_s' = J_s/A_d \quad (6-12)$$

J_s : 透過速度 [g/s], A_d : 乾燥時の膜面積 [cm²], A : PV透過時の膜面積 [cm²].

Q_s' : 実験より得られる透過流束 [g/cm²(dry) s]

次にPV透過状態での膜厚を求める。乾燥状態でも透過状態でもポリマーの占める全体積は一定と考えるので以下の式が得られる。(1_dは乾燥時の膜厚)

$$1_d A_d = \int_0^1 A v_p dt \quad (6-13)$$

$$t = z/l \quad (6-14)$$

$$\text{従って} \quad 1_d/l = \int_0^1 v_p^{(1/3)} dt \quad (6-15)$$

6-3式より以下の式が得られる。

$$t = 1 - \frac{\int \frac{v_{s1} \rho_s A D}{v_{s2} l - v_s} d v_s}{J_s l} \quad (6-16)$$

v_s : 位置 t での膨潤度

6-8, 9, 12, 13式を連立させると透過状態における膜厚 l が得られ、実験値 Q_s' が計算できる。

ここまでの議論は単一のポリマーに対してのものであり、フィリング重合膜の場合には基材の存在も考慮しなければならない。 v_s はグラフト重合相中での溶媒体積である。基材は膜中に等方的に分散し、溶媒に対し全く膨潤しないと考えると以下の式が得られる。

$$A_d' = A_d \{1 - v_{s,00}\}^{(2/3)} \quad (6-17)$$

$$v_{s,00} = V_{s,00} / (V_{s,00} + V_{gr,00}) \quad (6-18)$$

$$l_d' = l \{1 - v_{s,00}\}^{(1/3)} + l_d v_{s,00}^{(1/3)} \quad (6-19)$$

A_d' : 有効膜面積, l_d' : 有効膜厚, $V_{s,00}$: 乾燥時における基材体積,

$V_{gr,00}$: 乾燥時におけるグラフト重合相体積

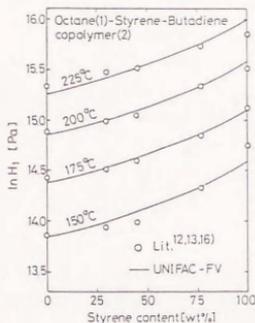


Figure 6-1. Henry constants of octane in styrene-butadiene copolymer (Iwai et al., 1989).

Table 6-1. Solvent free-volume parameters (Zielinski and Duda, 1992).

Solvent	M_1	ρ_1^*	$\bar{V}_1^*(0)$	$(K_{11}/\gamma) \times 10^3$	$K_{21} - T_{21}$	T_{21}	$D_{21} \times 10^4$
Acetone	58.08	0.943	54.77	0.983	-12.12	—	14.3
Benzene	78.11	0.901	70.38	1.07	-73.79	131.0	11.3
Carbon Tetrachloride	153.84	0.469	72.15	0.431	-38.00	129.0	9.77
Chloroform	119.39	0.510	60.89	0.652	-37.90	133.0	5.49
Ethylbenzene	106.16	0.946	100.43	1.40	-80.01	111.8	4.61
n-Hexane	86.17	1.133	97.66	1.41	-26.75	—	7.83
Methyl Acetate	74.08	0.855	63.34	0.934	-24.63	109.0	14.4
Methylene Chloride	84.94	0.585	49.69	1.05	-62.17	—	3.88
n-Octane	114.22	1.121	128.08	1.15	-37.36	—	9.33
n-Pentane	72.15	1.158	83.57	1.66	-23.62	—	6.86
Tetrahydrofuran	72.10	0.899	64.82	0.753	10.45	—	14.4
Toluene	92.13	0.917	84.48	1.45	-86.32	117.0	4.82
o-Xylene	106.16	1.049	111.36	0.899	-27.75	126.0	12.39

*Data collected from Angeli et al. (1984), Boyer (1970), Dubochet et al. (1984), Ju (1981c), Liu (1980), and Zielinski (1992b). D_{21} can be identified as D_2 when F_2 is set equal to zero in Eqs. 1 and 11.

Table 6-2. Polymer free-volume parameters (Zielinski and Duda, 1992).

Polymer	M_{Smax}	M_2	\bar{V}_2^*	$(K_{12}/\gamma) \times 10^3$	$K_{22} - T_{22}$	C_{12}	C_{22}	β	T_{22}
Butyl rubber	123.10		1.004	2.39	-96.4	16.76	108.60		205
Cis-1,4-poly(isoprene)	68.03	36.37	0.963	4.64	-146.4	16.79	53.60	59.20	200
Neoprene	88.53		0.708	3.91	-163.3	12.13	64.70		228
Poly(α -methylstyrene)	118.09		0.859	5.74	-395.7	13.17	49.30		445
Poly(carbonate)	254.29		0.732	15.20	-385.2	5.50	38.00		423
Poly(dimethyl siloxane)	74.15		0.905	9.32	-81.0	6.11	69.00		150
Poly(methyl methacrylate)	113.86	140.00	0.915	3.40	-269.5	17.62	65.50	20.90	315
Poly(ethylene-propylene)	70.05		1.005	8.17	-175.3	13.11	40.70		216
Poly(ethylstyrene)	132.20		0.956	4.49	-286.9				355
Poly(isobutylene)	56.04		1.004	2.51	-100.6	16.63	104.40		205
Poly(methyl acrylate)	32.03	128.00	0.748	3.98	-231.0	18.13	45.00	19.50	276
Poly(methyl methacrylate)**	100.04	187.81	0.788	3.05	-301.0	14.02	80.00	17.46*	381
Poly(propylene)**	42.03		1.005	5.02	-205.4	18.24	47.60		213
Poly(β -methylstyrene)	118.17		0.860	5.18	-330.0	15.00	48.00		378
Poly(styrene)	104.08	163.60	0.850	5.82	-327.0	13.78	46.00	10.50	373
Poly(styrene-butadiene)	153.13	49.52	0.789	6.60	-184.4	25.60	20.27	30.59	205
Poly(vinyl acetate)	86.02	134.20	0.728	4.33	-258.2	15.59	46.80	17.20	305

*Data collected from Arnold (1989), Brandrup (1989), Ferry (1970), Howard (1970), Ju et al. (1981a,b).

**acetic.

Ju et al. (1981b) have suggested $\beta = 11.9$, so that some ambiguity regarding this value exists.

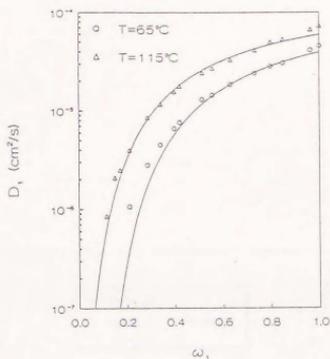


Figure 6-2. Experimental data (Pickup, 1987) and theoretical predictions for self-diffusion coefficients of toluene in poly(styrene) (Zielinski and Duda, 1992).

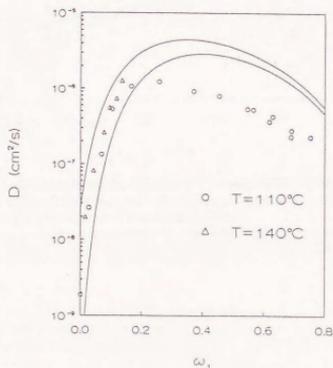


Figure 6-3. Experimental data (Sun, 1974) and theoretical predictions for mutual-diffusion coefficients of toluene in poly(styrene) (Zielinski and Duda, 1992).

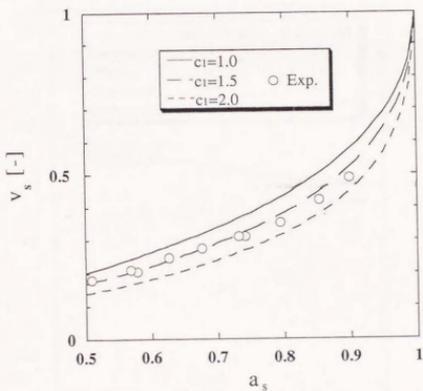


Figure 6-4. Calculated by Unifac-FV theory and experimental solvent volume fraction as a function of benzene activity in poly(MA). C_i is degree of freedom in theory.

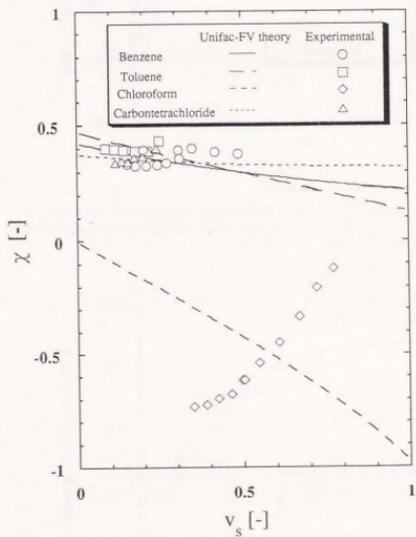


Figure 6-5. Relationship between solvent volume fraction and Flory interaction parameter experimented or calculated by Unifac-FV theory in poly(MA) solutions.

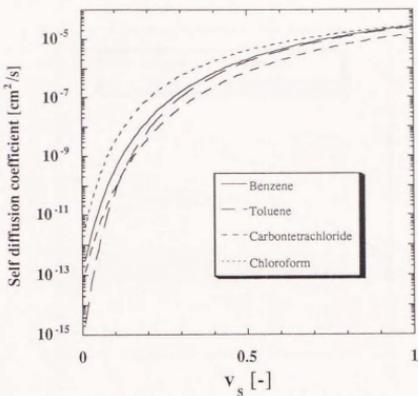


Figure 6-6. Theoretical predictions for self-diffusion coefficients in poly(MA) by Vrentas and Duda theory .

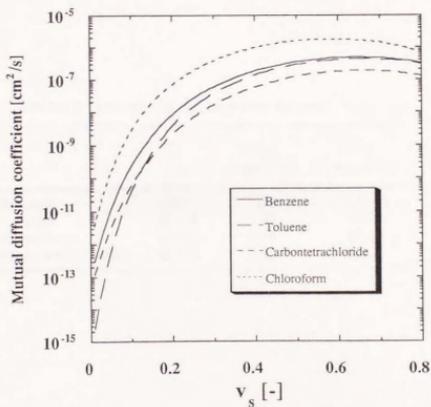


Figure 6-7. Theoretical predictions for mutual-diffusion coefficients in poly(MA) by Vrentas and Duda theory .

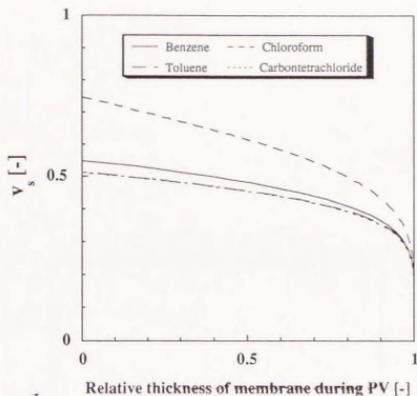


Figure 6-8. Relationship between relative thickness of membrane and solvent volume fraction in grafted polymer during pervaporation.

Table 6-3. Prediction of pervaporation flux at 25 °C.

	v_{sf} [-]	$Q_{calc.}$ [kg/m ² hr]	$Q_{exp.}$ [kg/m ² hr]
Benzene	0.549	1.93	2.00
Toluene	0.513	1.06	1.09
Chloroform	0.747	48.8	48.3
Carbontetrachloride	0.512	0.83	0.19

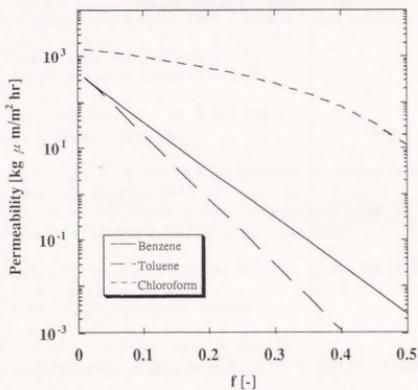


Figure 6-9. Relationship between elasticity coefficient, f , and PV permeability through MA grafted filling membrane at 25°C.

第6章 引用文献

- Arai Y.; Iwai Y., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**, 508 (1980).
"Applicability of the UNIFAC-FV model."
- Doong S.J.; Ho W.S.W., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1351-1361 (1991).
"Sorption of organic vapors in polyethylene."
- Doong S.J.; Ho W.S.W., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1050-1060 (1992).
"Diffusion of hydrocarbons in polyethylene."
- Duda J.L., Vrentas J.S., Ju S.T., Liu H.T., *AIChE J.*, **28**, 279-285 (1982).
"Prediction of diffusion coefficients for polymer-solvent systems."
- Eichinger B.E.; Flory P.J., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2035-2052 (1968).
"Thermodynamics of polymer solutions. Part 1. Natural rubber and benzene."
- Flory P.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1833-1838 (1965).
"Statistical thermodynamics of liquid mixtures."
- Flory P.J., *Discuss. Faraday Soc.*, **49**, 7-29 (1970).
"Thermodynamics of polymer solutions."
- Fredenslund A.; Gmehling J.; Michelsen M.L.; Rasmussen P.; Prausnitz J.W., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **16**, 450-462 (1977).
"Computerized design of multicomponent distillation columns using the UNIFAC group contribution method for calculation of activity coefficients."
- Fujisawa K.; Hamada F.; Nakajima A., *Polymer Bulletin*, **3**, 261-266 (1980).
"Theoretical consideration on the number of external degrees of freedom and its application to poly(dimethylsiloxane) solutions."
- Fujita H.; Kishimoto A., *J. Polym. Sci.*, **28**, 547-567 (1958).
"Diffusion-controlled stress relaxation in polymers. 2. Stress relaxation in swollen polymers."
- Fujita H.; Kishimoto A.; Matsumoto K., *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 424-437 (1959).
"Concentration and temperature dependence of diffusion coefficients for systems polymethyl acrylate and n-alkyl acetates."
- Hamada F.; Shiomi T.; Fujisawa K.; Nakajima A., *Macromolecules*, **13**, 729-734 (1980).
"Statistical thermodynamics of polymer solutions based on free volume theory."
- Huang R.Y.W.; Rhim J.-W., *J. Membrane Sci.*, **71**, 211-220 (1992).
"Prediction of pervaporation separation characteristics for the methanol-pentane-nylon-6-poly(acrylic acid) blended membrane system."
- Itsuno S.; Ohzono M.; Iwai Y.; Arai Y., *高分子論文集*, **42**, 73-76 (1985).
"Solubilities of hydrocarbon gases in polybutadiene."

- Iwai Y.; Arai Y., J. Chem. Eng. Japan. 22, 155-161 (1989).
"Measurement and prediction of solubilities of hydrocarbon vapors in molten polymers."
- Iwai Y.; Ohzono M.; Arai Y., Chem. Eng. Commun., 34, 225-240 (1985).
"Gas chromatographic determination and correlation of weight-fraction Henry's constants for hydrocarbon gases and vapors in molten polymers."
- Li P.; Krause S.; Hollinger H.B., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 29, 1-10 (1991).
"An improvement in the Flory corresponding-states theory of polymer solutions."
- Mulder M.H.V., Smolders C.A., J. Membrane Sci., 17, 289-307 (1984).
"On the mechanism of separation of ethanol/water mixtures by pervaporation 1. Calculations of concentration profiles."
- Mulder M.H.V., Franken A.C.M., Smolders C.A., J. Membrane Sci., 22, 155-173 (1985a).
"Preferential sorption versus preferential permeability in pervaporation."
- Mulder M.H.V., Franken A.C.M., Smolders C.A., J. Membrane Sci., 23, 41-58 (1985b).
"On the mechanism of separation of ethanol/water mixtures by pervaporation 2. Experimental concentration profiles."
- Osugi T.; Prausnitz J.M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17, 333-339 (1978).
"Estimation of solvent activities in polymer solutions using a group-contribution method."
- Pace R.J., Datyner A., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 17, 437-452 (1979a).
"Statistical mechanical model for diffusion of simple penetrants in polymers: 1. Theory."
- Pace R.J., Datyner A., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 17, 453-464 (1979b).
"Statistical mechanical model for diffusion of simple penetrants in polymers: 2. Applications-nonvinyl polymers."
- Pace R.J., Datyner A., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 17, 465 (1979c).
"Statistical mechanical model for diffusion of simple penetrants in polymers: 3. Applications-vinyl and related polymers."
- Pace R.J., Datyner A., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 17, 1675-1692 (1979d).
"Statistical mechanical model for diffusion of complex penetrants in polymers: 1. Theory."
- Pace R.J., Datyner A., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 17, 1693 (1979e).
"Statistical mechanical model for diffusion of complex penetrants in polymers: 2. Applications."
- Paul D.R., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 11, 289-296 (1973).
"Relation between hydraulic permeability and diffusion in homogeneous swollen membranes."
- Paul D.R., Carranza D.H., J. Polym. Sci., Symposium No. 41, 69-78 (1973).
"Pressure-induced diffusion in swollen butyl rubber membrane."

- Paul D.R., Ebra-Lima O.M., J. Appl. Polym. Sci., 14, 2201-2224 (1970).
"Pressure-induced diffusion of organic liquids through highly swollen polymer membranes."
- Paul D.R., Ebra-Lima O.M., J. Appl. Polym. Sci., 15, 2199-2210 (1971).
"The mechanism of liquid transport through swollen polymer membranes."
- Paul D.R., Paciotti J.D., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 13, 1201-1214 (1975).
"Driving force for hydraulic and pervaporative transport in homogeneous membranes."
- Pickup S., Blum F.D., Macromolecules, 22, 3961-3968 (1989).
"Self-diffusion of toluene in polystyrene solutions."
- Phin J.-W.; Huang R.Y.M., J. Membrane Sci., 46, 335-348 (1989).
"On the prediction of separation factor and permeability in the separation of binary mixtures by pervaporation."
- Phin J.-W.; Huang R.Y.M., J. Membrane Sci., 70, 105-118 (1992).
"Prediction of pervaporation separation characteristics for the ethanol-water-nylon-4 membranes system."
- Shioni T.; Fujisawa K.; Hamada F.; Nakajima A., J. Chem. Soc. Faraday 2, 76, 895-904 (1980).
"Thermodynamics of poly(dimethylsiloxane) solutions."
- Shioni T.; Ishimatsu H.; Eguchi T.; Imai K., Macromolecules, 23, 4970-4977 (1990).
"Application of equation-of-state theory to random copolymer system. 1. Copolymer solutions in solvent."
- Skjold-Jorgensen S.; Rasmussen P.; Fredenslund A., Chem. Eng. Sci., 35, 2389-2403 (1980).
"On the temperature dependence of the UNIQUAC/UNIFAC models."
- Vrentas J.S., Duda J.L., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 15, 403-416 (1977).
"Diffusion in polymer-solvent systems. 1. Reexamination of the free-volume theory."
- Vrentas J.S., Duda J.L., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 15, 417-439 (1977).
"Diffusion in polymer-solvent systems. 2. A predictive theory for the dependence of diffusivity coefficients on temperature, concentration, and molecular weight."
- Vrentas J.S., Duda J.L., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 15, 441-453 (1977).
"Diffusion in polymer-solvent systems. 3. Construction of Deborah number diagrams."
- Vrentas J.S., Duda J.L., Lau M.K., J. Appl. Polym. Sci., 27, 3987-3997 (1982).
"Solvent diffusion in molten polyethylene."
- Yeon C.K.; Huang R.Y.M., J. Membrane Sci., 68, 11-20 (1992).
"A new method for determining the diffusion coefficients of penetrants through polymeric membranes from steady state pervaporation experiments."
- Gottlieb M.; Herskowitz M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 21, 536-537 (1982).
"External-degrees-of-freedom parameter in the UNIFAC-FV model."

Zielinski J.M., Benesi A.J., Duda J.L., Ind. Eng. Chem. Res., 31, 2146-2152 (1992).
"Use of solvent ^{13}C relaxation to predict the temperature and concentration behavior of polymer/solvent diffusion coefficients."

Zielinski J.M., Duda J.L., AIChE J., 38, 405-415 (1992).
"Predicting polymer/solvent diffusion coefficients using free-volume theory."

第7章 フィリング重合膜の溶解性および パーベーパーレイション分離性の考察

7. 1 緒言

7.1.1 背景および目的

フィリング重合膜の選択性はフィリング重合体の溶解性により決まる。第5章で用いた χ パラメーターは定量的な考察には通しているが、現在のところ極性の強い分子については予測できない。そこで本章では溶解性を表わす簡便なパラメーターである溶解度パラメーターを用い、重合膜の溶解性と選択性について考察する。また、このパラメーターでは、特定のポリマー/溶媒間の相互作用だけを表わす χ パラメーターと異なり、一度に多くの溶媒/ポリマー間の溶解性を表現でき、任意のポリマーに適した分離系を選ぶのに便利である。

溶解度パラメーターの一種であるハンセンパラメーター(Hansen, 1967; Hansen and Berbover, 1971)を用い、PV分離性を考察した例として以下の報告がある。Cabassoらは作製したポリフォスフェイトまたはポリフォスフェイトとセルロースアセテートのブレンド膜のハンセンパラメーターを調べ、パーベーパーレイション(PV)法による選択透過性を考察した(Cabasso, 1983)。その結果膜に対し選択性の高い溶媒が選択的に透過することが分かった。Mulderらは各種セルロースアセテート膜のハンセンパラメーターを原子団寄与法により評価し(Koehnem and Smolders, 1975)、キシレン異性体の分離性と関係づけた(Mulder et al., 1982)。

本章の目的は、ハンセンパラメーターにより本研究で開発したフィリング重合膜の溶解性を評価し、PV法による分離性を予測することである。

7.1.2 溶解度パラメーター

HildebrandとScottは蒸発エネルギーを以下のように分子鎖凝集エネルギー密度(ced)とその平方根である溶解度パラメーター δ に表した(Hildebrand and Scott, 1949)。

$$\delta = (\Delta E_v/V_m)^{0.5} = (\text{ced})^{0.5} \quad (7-1)$$

δ : 溶解度パラメーター [cal/cm^3]^{0.5}、 ΔE_v : 蒸発エネルギー [cal/mol]

V_m : 平均のモル体積 [cm^3/mol]

このパラメーターは混合エンタルピーと関係づけられる。

$$\Delta H_m = v_1 \cdot v_2 \cdot V_m \cdot \Delta_{12} \quad (7-2)$$

$$A_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2$$

(7-3)

ΔH_m : 混合エンタルピー [cal/mol]、 v : 体積分率[-]、 A_{12} : 交換エネルギー密度 [cal/cm³]

溶解度パラメーターは混合における負のエンタルピーを表わせないことや、エントロピー変化を含まないなどの欠点はあるものの、溶解性を表わす簡便な方法として広く用いられている。

実際の溶媒を考えると、その極性や水素結合力の効果は無視することはできない。Hansenは、結合エネルギー ΔE を無極性の相互作用に起因するエネルギー ΔE_a 、永久双極子-永久双極子の相互作用 ΔE_p および水素結合によるエネルギー ΔE_h に分けた(Hansen, 1967; Hansen and Beerbower, 1971)。

$$\Delta E = \Delta E_a + \Delta E_p + \Delta E_h$$

(7-4)

従ってHansenパラメーターは以下のように書ける。

$$\delta_t^2 = \delta_a^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

(7-5)

δ_t はトータルの溶解度パラメーターである。これらの値は個々に計算され、多くの溶媒について求められている(Hansen and Beerbower, 1971; Izumi and Miyake, 1972)。

7. 2 実験

7.2.1 フィリング重合膜の溶解性評価

基材としてHDPE1膜を用い、プラズマグラフト重合法によりメチルアクリレート $3.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 重合した膜を用い、55種類の溶媒について収着実験を行った。

各種溶媒中での膨潤度 v_s は、重合膜に対する膨潤状態における溶媒の体積分率と定義し、以下の式より求めた。溶解に伴う体積変化は考慮していない。

$$v_s = \frac{\Delta V / \rho_m}{\Delta V / \rho_m + 1 / \rho_m}$$

(7-6)

ΔV : 膜の溶媒中での重量増加率[g-liquid/g-dry memb.]、 ρ_m : 溶媒密度[g/cm³]、 ρ_m : 膜密度[g/cm³]

重量増加率は以下の方法により測定した。重合膜を25°Cの有機溶媒に20hr以上振とうしながら浸漬した。その後湿ろ紙法により膜表面の付着液を除いた後、直ちに膜重量の経時

変化を測定し、0秒後に外挿した値より求めた。

7.2.2 PV法による分離実験

ハンセンパラメーターより重合膜に対する良溶媒と非溶媒の2成分混合液を供給液として、PV法により分離実験を行った。分離実験には、HDPE1基材にMAを2.3mg/cm²重合した膜を用いた。PV分離実験条件を表7-11にまとめて示す。分離係数 α は以下の式より求めた。

$$\alpha = \frac{Y(100-X)}{X(100-Y)} \quad (7-7)$$

X, Y: 供給液中および透過液中良溶媒濃度[wt%]

7. 3 結果および考察

7.3.1 フィリング重合膜の溶解性評価

それぞれの高分子について、ハンセンパラメーター (δ_d , δ_p , δ_h) から成る3次元座標内に、その内部に位置する溶媒に対しては溶解性を持ち、外部に位置する溶媒には溶解性を持たない固有の球が存在する。

取組実験の結果を表7-2に示す。これらのデータには10%程度の誤差が含まれている。本重合膜は、基材の効果により常温ですべての有機溶媒に対し溶解しない。ここでは膨潤度 v_e が、ある境界値 $v_{e,c}$ よりも大きくなる溶媒を重合膜に対する良溶媒、 $v_{e,c}$ よりも小さい溶媒を非溶媒とそれぞれ定義する。

各種溶媒を重合膜に対する良溶媒と非溶媒の2つのグループに分けられるように、trial-and-error法により重合膜に固有な球の座標を決めた。その結果、球の中心および半径は(δ_d , δ_p , δ_h)=(8.8, 4.4, 2.4)[(cal/cm³)^{0.5}]、半径は4.7[(cal/cm³)^{0.5}]であり、良溶媒と非溶媒の境界値 $v_{e,c}$ は0.42であった。溶媒と高分子に固有の球の中心との距離 Δ を以下の式より計算し、表7-2に併せて示す。

$$\Delta = (\delta_{1d} - \delta_{2d})^2 + (\delta_{1p} - \delta_{2p})^2 + (\delta_{1h} - \delta_{2h})^2 = A_{12} \quad (7-8)$$

2つの例外を除いて、重合膜を溶解する溶媒は球の内部に、溶解しない溶媒は球の外部に位置した。従ってハンセンパラメーターは55種類の溶媒を重合膜に対する良溶媒と非溶媒の2つのグループに分けられることが分かった。しかし Δ と v_e の間には相関がない。 Δ は本来、溶解のエンタルピーと関係付けられるはずであるが、 Δ から溶解度は予測できない。これは溶解度パラメーターが溶解に伴うエントロピー変化を考慮していないことと、(7-3)式が理論的な不確かさを含んでいるためである。つまり溶解度パラメーターの理論では、1,2成分間の相互作用を表わす ced_{12} を以下のように仮定している。

$$ced_{12} = (ced_{11} ced_{22})^{0.5} = \delta_1 \delta_2 \quad (7-9)$$

この仮定の基に以下の式が導かれる。

$$\Delta_{12} = ced_{11} + ced_{22} - 2 ced_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (7-10)$$

重合膜のハンセンパラメーターを2次元平面に投影し、図7-1(a)(b)(c)に示す。黒いキーは良溶媒を、白いキーは非溶媒を、円は重合膜に固有の球を示している。図7-1(b)の δ_p - δ_n 平面に投影した図では、di-iso-butylketoneおよびdiethyletherの2種類の溶媒を除いて、良溶媒だけが球内部に入っている。これは各溶媒の δ_a に差があまりないためで、 δ_p - δ_n 平面で議論できることが分かる。

使用した基材は、常温においてほとんどの有機溶媒に対し全く膨潤しない。また、プラズマは表面反応であり、重合前後において基材自身の化学的性質は変化しないと考えられ、重合膜の溶解性はグラフト重合相であるポリMAの溶解性と一致するはずである。

高分子のHildebrandパラメーターおよびハンセンパラメーターは原子団寄与法により構造式から直接求められる(Small, 1953; Koenhem and Smolders, 1975)。また、高分子の δ_a 、 δ_p はそれぞれ屈折率および相極子モーメントより求められ(Koenhem and Smolders, 1975)、Ahmad(1982)はポリMAについて計算している。他の方法より求められたHildebrandパラメーターおよびハンセンパラメーターと併せて表7-3(a)(b)にまとめて示す。本研究で求めたHildebrandパラメーターは既往の膨潤実験や粘度測定より求められた値とよく一致したが(Mangaraj et al., 1963a; 1963b)、Smallの方法(Small, 1953)による原子団寄与法から求めた値は他の実験値よりも幾分か小さかった。ハンセンパラメーターに関しては、本研究で求めた δ_a は他の計算値とほぼ一致しているが、 δ_p 、 δ_n についてはかなり異なった。従って高分子のハンセンパラメーターについては多くの溶媒に対する取組実験を行って決定するべきである。

7.3.2 PV法による分離実験

ハンセンパラメーターが重合膜に固有な球の内部に位置する溶媒と外部に位置する溶媒の2成分混合液を供給液とし分離実験を行った場合、球の内部に位置する溶媒が選択的に透過分離することが予想される。ハンセンパラメーターが球の内部に位置する溶媒としてベンゼン、クロロホルム、アセトンおよびメチルアセテートを選び、外部に位置する溶媒としてシクロヘキサン、n-ヘキサンおよび四塩化炭素を選び分離実験を行った。

ハンセンパラメーターが球の内部に位置する溶媒と外部に位置する溶媒の混合液で、蒸留分離困難な5種類の系のPV法による分離実験結果を表7-4に示す。予測通り球の内部に位置する溶媒を選択的に透過した。ハンセンパラメーターは溶解度の大きさや拡散性を表わ

すことができないため、分離係数や透過流速までは予測できないが、このパラメーターを用いれば膜の主透過成分を予測でき、膜に適した分離系を選択できることが分かった。

7. 4 結 言

メチルアクリレートをグラフト重合したフィリング重合膜の溶解性を調べ、PV分離性能を検討し以下の結論を得た。

- 1) ポリメチルアクリレートの溶解性に対応するフィリング重合膜のハンセンパラメーターを決定した。求めたパラメーターは、任意の溶媒を重合膜に対して溶解性の高い溶媒と低い溶媒の2つのグループに分けることができる。
- 2) ポリメチルアクリレートに対するハンセンパラメーターは、多くの溶媒に対する取着実験より決定しなければならないことが分かった。
- 3) PV分離実験に対し重合膜は、溶解性の高い溶媒を選択的に透過し、主透過物をハンセンパラメーターで予測することができた。つまり、このパラメーターは、重合膜が分離できる溶媒系の決定に非常に役立つことが分かった。

Table 7-1
Pervaporation Conditions through the 2.3 mg/cm² Grafted Membrane Using HDPE1 Substrate.

A	Systems B	Feed temp. [°C]	A conc. in feed [wt%]	Downstream pressure [torr]
Benzene	Cyclohexane	25	50.2	0.3
Chloroform	n-Hexane	25	72.3	0.9
Methylacetate	Cyclohexane	25	49.0	1.8
Chloroform	Carbontetrachloride	25	49.0	1.2
Acetone	Carbontetrachloride	25	49.0	1.9

Table 7-2
Sorption Results of the 3.1 mg/cm² Grafted Membrane Using HDPE1 Substrate at 25 °C.

No. Liquids	Δ [cal/cm ³] ^{0.5}	v_s [-]	δ_d^a	δ_p^a	δ_h^a
			[cal/cm ³] ^{0.5}		
1 pyridine	0.7	0.72	9.3	4.3	2.9
2 methylethylketone	1.0	0.66	7.8	4.4	2.5
3 1,2-dichloroethane	1.0	0.82	9.3	3.6	2.0
4 acetophenone	1.0	0.79	9.6	4.2	1.8
5 diethylketone	1.3	0.75	7.7	3.7	2.3
6 cyclohexanone	1.3	0.68	8.7	3.1	2.5
7 dichloromethane	1.4	0.86	8.9	3.1	3.0
8 acetone	1.7	0.63	7.6	5.1	3.4
9 methylisoamylketone	1.9	0.57	7.8	2.8	2.0
10 methylacetate	2.0	0.61	7.6	3.5	3.7
11 methylisobutylketone	2.0	0.67	7.5	3.0	2.0
12 ethylformate	2.1	0.77	7.6	4.1	4.1
13 tetrahydrofuran	2.3	0.58	8.2	2.8	3.9
14 1,1-dichloroethane	2.3	0.85	8.1	4.0	0.2
15 ethylacetate	2.4	0.74	7.7	2.6	3.5
16 1,1,1-trichloroethane	2.7	0.79	8.3	2.1	1.0
17 1-propylacetate	2.8	0.73	7.6 ^{b)}	2.2 ^{b)}	3.7 ^{b)}
18 diisobutylketone	2.8	0.26	7.8	1.8	2.0
19 1-butylacetate	2.9	0.73	7.7	1.8	3.1
20 1,1,2,2-tetrachloroethane	2.9	0.76	9.2	2.5	4.6
21 chloroform	2.9	0.71	8.7	1.5	2.8
22 furfural	2.9	0.85	9.1	7.3	2.5
23 bromoform	3.0	0.85	10.5	2.0	3.0
24 isobutylacetate	3.0	0.62	7.4	1.8	3.1
25 1-amylacetate	3.1	0.52	7.7 ^{b)}	1.6 ^{b)}	3.3 ^{b)}
26 diethylether	3.4	0.30	7.1	1.4	2.5
27 furan	3.5	0.75	8.7	0.9	2.6
28 1,4-dioxane	3.7	0.83	9.3	0.9	3.6
29 1,2-dibromoethane	3.8	0.82	9.6	3.3	5.9

30 n,n-dimethylformamide	3.9	0.79	8.5	6.7	5.5
31 styrene	3.9	0.70	9.1	0.5	2.0
32 toluene	4.0	0.52	8.8	0.7	1.0
33 1-hexanol	4.1	0.48	7.8 ^{b)}	3.8 ^{b)}	6.3 ^{b)}
34 acrylonitrile	4.3	0.72	8.0	8.5	3.3
35 1-octanol	4.4	0.43	8.3	1.6	5.8
36 ethylbenzene	4.4	0.49	8.7	0.3	0.7
37 dimethylsulfoxide	4.4	0.83	9.0	8.0	5.0
38 benzylalcohol	4.5	0.83	9.0	3.1	6.7
39 benzene	4.6	0.61	9.0	0.0	1.0
40 acetonitrile	4.6	0.84	7.5	8.8	3.0

41 carbontetrachloride	4.9	0.40	8.7	0.0	0.3
42 methylcyclohexane	4.9	0.04	7.8	0.0	0.5
43 1-pentanol	5.0	0.39	7.8	2.2	6.8
44 cyclohexane	5.0	0.11	8.2	0.0	0.1
45 2-butanol	5.1	0.34	7.7	2.8	7.1
46 n-heptane	5.2	0.05	7.5	0.0	0.0
47 n-hexane	5.2	0.07	7.3	0.0	0.0
48 2-methylbutane	5.4	0.09	6.7	0.0	0.0
49 1-butanol	5.6	0.39	7.8	2.8	7.7
50 2-propanol	5.9	0.28	7.7	3.0	8.0
51 ethanol	7.2	0.27	7.7	4.3	9.5
52 methanol	8.8	0.28	7.4	6.0	10.9
53 ethyleneglycol	10.4	0.41	8.3	5.4	12.7
54 formamide	10.9	0.23	8.4	12.8	9.3
55 water	18.7	0.15	7.6	7.8	20.7

a) Hansen; Beerbower, 1971.

b) Izumi; Miyake, 1971.

Table 7-3 (a)
Total Solubility Parameter, δ , [cal/cm^3]^{0.5}, of Poly(methylacrylate).

from swelling ^{a)} measurements	from viscosity ^{b)} measurements	from group ^{c)} contribution	This study
10.15	10.1	9.70	10.1

a) Mangaraj et al., 1963a.

b) Mangaraj et al., 1963b.

c) Small, 1953.

Table 7-3 (b)
Hansen Solubility Parameters [cal/cm^3]^{0.5}, of Poly(methylacrylate).

	from ^{a)} refractive index	from ^{b)} dipole moment	from group ^{b)} contribution	This study
δ_d	8.34	-	8.27	8.8
δ_p	-	0.72	2.85	4.4
δ_h	-	-	4.19	2.4

a) Ahmad, 1982.

b) Koehem; Smolders, 1975.

Table 7-4
Pervaporation Results through 2.3 mg/cm² Grafted Membrane Using HDPE1 Substrate at 25 °C.

In the sphere A	Systems		A conc. in feed [wt%]	A conc. in perm. [wt%]	Q [kg/m ² hr]	α [-]
	In the sphere A	Out of the sphere B				
Benzene	Cyclohexane		50.2	93.7	0.02	14.8
Chloroform	n-Hexane		72.3	96.5	5.27	10.6
Methylacetate	Cyclohexane		49.0	94.3	4.93	17.2
Chloroform	Carbontetra -chloride		49.0	73.2	14.9	2.8
Acetone	Carbontetra -chloride		49.0	74.6	8.02	3.1

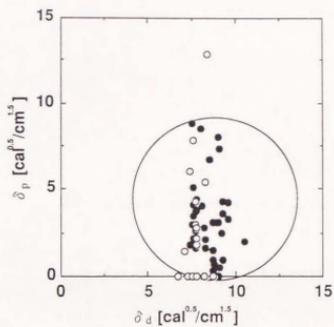


Figure 7-1(a). Solubility parameter diagram of the membrane as plotted on a two-dimensional grid; $\delta_d - \delta_p$.

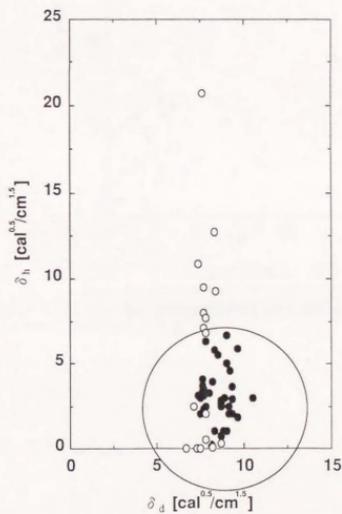


Figure 7-1(b). Solubility parameter diagram of the membrane as plotted on a two-dimensional grid; $\delta_d - \delta_h$.

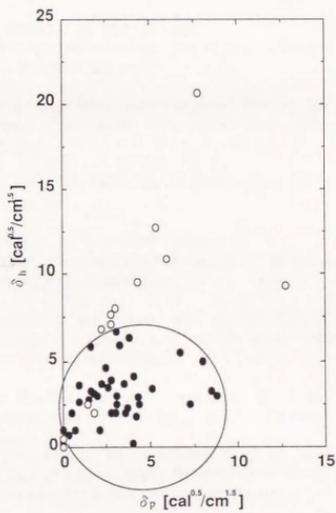


Figure 7-1(c). Solubility parameter diagram of the membrane as plotted on a two-dimensional grid; δ_p - δ_h .

第7章 引用文献

- Ahmad H., J. Macromol. Sci. Chem., A17(4), 585-600 (1982).
"Solubility parameter of acrylamide series polymers through its components and group contribution technique."
- Cabasso I., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22, 313-319 (1983).
"Organic liquid mixtures separation by permselective polymer membranes. I. Selection and characteristics of dense isotropic membranes employed in the pervaporation process."
- Hansen C.W., J. Paint Technol., 39, 104-117 (1967).
"The three dimensional solubility parameter - Key to paint component affinities: I. Solvents, Plasticizers, Polymers, and Resins."
- Hansen C.W., Beerbower A., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; Mark H.F.; McKetta Jr. J.J.; Othmer D.F. Ed., Wiley: N.Y., 2nd Ed. Suppl. Vol., pp.889-910 (1971).
"Solubility parameters."
- Hildebrand J.H.; Scott R.L., "The Solubility of Non-Electrolytes"
Dove: N.Y., 3rd Ed. (1949).
- Izumi Y.; Miyake Y., Polymer J., 3, 647-662 (1972).
"Study of linear poly(p-chlorostyrene)-diluent systems. I. Solubilities, phase relationships, and thermodynamic interactions."
- Koenhem D.W., Smolders C.A., J. Appl. Polym. Sci., 19, 1163-1179 (1975).
"The determination of solubility parameters of solvents and polymers by means of correlations with other physical quantities."
- Wangaraj D.; Patra S.; Rath S.B., Macromolekulare Chem., 67, 84-89 (1963).
"Cohesive-energy-density of high polymers. Part4. C.E.D. of polyacrylates."
- Wangaraj D.; Patra S.; Rashid S.B., Macromolekulare Chem., 65, 39-46 (1963).
"Cohesive energy densities of high polymers. Part2. Cohesive energy densities of polyacrylates and polymethacrylates from swelling measurements."
- Mulder M.H.V.; Kruit F.; Smolders C.A., J. Membrane Sci., 11, 349-363 (1982)
"Separation of isomeric xylenes by pervaporation through cellulose ester membranes."
- Small P.A., J. Appl. Chem., 3, 71-80 (1953).
"Some factors affecting the solubility of polymers."

第8章 溶解性制御に基づく有機溶媒 分離用フィリング共重合体膜の設計

8. 1 緒言

8.1.1 背景

本章の目的は、分離系に適した溶解性を持つ膜を設計することである。本研究で開発したフィリング重合膜は、基材弾性により膜の膨潤を抑え、グラフト重合相の溶解性により選択性を発現する。このグラフト重合相の溶解性を制御できれば、任意の分離系に適した重合膜を作成することができる。具体的には、重合膜の溶解性を2種類のモノマーを共重合することにより変化させ、その溶解性変化をハンセンパラメーターを用いて予測し、制御する。つまり、第6章で用いたハンセンパラメーターの球(Hansen and Beerbower, 1971)をハンセンパラメーターの3次元空間内で予測通りに動かすことができれば、分離系に最適な溶解性を持つ膜の設計が可能となる。

8.1.2 予想されるBDPE-g-MA/AAm共重合体膜の溶解性

高分子の3次元ハンセンパラメーターとは、高分子に固有の球内部に位置する溶媒はこの高分子に溶解し、外部に位置する溶媒は溶解しないというパラメーターであり、第7章においてポリメチルアクリレートの球ははすでに決定した。

MA単独重合膜では、ハンセンパラメーターが球内部同士または外部同士の混合液については高い選択性が得られない。そこでポリMAと溶解性が異なるポリAAmを共重合し、溶解性を変化させることにより選択性を制御することを考えた。MA/AAmランダム共重合体の予想されるハンセンパラメーターを図8-1に示す。多くの溶媒について δ_d の値はほぼ等しいため、ここでは (δ_p, δ_h) 平面で議論する。

ポリAAmは親水性であり、水には溶解するが殆どの有機溶媒には溶解しないので、ポリAAmに固有の球は水の近くに位置するはずである。ポリMAにポリAAmを共重合していくと共重合体に固有の球はポリMAの球から水の位置へと、徐々に動くことが予想される。従ってシクロヘキサンのように $(\delta_p, \delta_h) = (0, 0.1)$ の位置にある溶媒は全組成範囲において溶解しないと予測できる。ポリメチルアクリレートに固有な球の内部または近くにあるベンゼン、四塩化炭素、アセトンなどはポリAAm組成が増加するに従って溶解性が減少し、ポリアクリルアミドに固有な球の内側であると予想される水に対する溶解性は、ポリAAm組成に従って増加すると予測できる。ポリMAとAAmに固有なそれぞれの球の間にあるメタノール、エタノール、IPAなどは、ある共重合体組成において溶解性が極大値を示すと思われる。このよう

に共重合体組成により溶解性を制御できれば、分離系に最適な膜を設計できる。

8. 2 実験

8.2.1 HDPE-MA/AAm共重合体膜の作成

基材として多孔性高密度ポリエチレン膜であるHDPE3膜(分分子量20万、膜厚5 μ m)を用いた。この基材にプラズマを照射しラジカルを生成させた後、引続きメチルアクリレート(MA)、アクリルアミド(AAm)およびその混合モノマーの水溶液を基材に液相で接触させ、グラフト重合反応を行った。グラフト重合相の共重合体組成は、元素分析および重合量より評価した。

8.2.2 共重合体膜の構造評価

重合膜断面構造を知るために、重合膜断面のTEM写真を撮影した。

FT-IR/TR法およびATR法により重合膜全体および表面組成を分析した。ATR法において内部反射エレメントとしてZnSeおよびGeを用い、入射角を40.9-51.2 $^{\circ}$ に変化させを行った。

重合した膜の表面組成を知るために、ESCAにより分析した。

8.2.3 共重合体膜の溶解性評価

MA/AAm共重合体膜について共重合体組成を変化させ、8種類の溶媒について取着実験を行った。取着液温度は全て25 $^{\circ}$ Cとした。

8.2.4 共重合体膜のPV透過実験

1) 単成分透過

MA/AAm共重合体膜について共重合体組成を変化させ、メタノール、エタノール、IPA、アセトン、ベンゼン、四塩化炭素およびシクロヘキサン単成分によるPV透過実験を行った。供給液温度はすべて25 $^{\circ}$ Cとした。

2) 二成分分離実験

メタノール/アセトン、エタノール/シクロヘキサン、メタノール/IPA系について分離実験を行った。供給液組成は50/50wt%とし、供給液温度は全て25 $^{\circ}$ Cとした。

8. 3 結果および考察

8.3.1 HDPE-g-MA/AAm共重合体膜の作成

1) グラフト重合結果

全モノマー濃度を5wt%とし、モノマー組成を変化させたときの、グラフト重合時間と重合量の関係を図8-2に示す。どのモノマー組成においても重合時間に比例して重合量は増加した。プラズマグラフト重合法により多孔性ポリプロピレン基材にアクリル酸/アクリルアミド混合モノマーを共重合した場合には、反応速度が極大となるモノマー組成が存在し

たが(Hirotsu and Nakajima, 1988)、この系では全モノマー中に占めるAAm濃度が増加するにつれ、単調に重合速度は減少した。

いずれの膜も反応後透明となり、基材中の孔はグラフト相で埋められていると考えられる。

2) 共重合体膜の面積変化率

基材および重合膜面積より、重合に伴う基材の面積変化率 E_0 を以下の式より求めた。

$$E_0 = (A_1 - A_0)/A_0 \quad (8-1)$$

A_0 : 基材面積, A_1 : 重合膜面積

重合量と面積変化率 E_0 の関係を図8-3に示す。重合量と面積変化率の関係はモノマー組成に依存しなかった。重合量が $1\text{mg}/\text{cm}^2$ を越えると、グラフト重合相により基材が引っ張られ、面積変化率は増加した。第2章でのメチルアクリレートグラフト重合したときと同様に考えると、重合量約 $1\sim 2\text{mg}/\text{cm}^2$ で基材中の孔はほぼグラフト重合相で埋められていると考えられる。

3) グラフト共重合体組成

モノマー組成と重合量およびN/Cの元素分析結果より求めた全グラフト共重合体組成の関係を図8-4に示す。グラフト共重合体組成の測定にはおよそ10%程度の誤差が含まれている。モノマー中アクリルアミド組成が30wt%以下では、共重合体中に占めるポリアクリルアミド濃度は極めて低い。モノマー中アクリルアミド濃度が増加するに従い、ポリアクリルアミド濃度も増加した。2.5 mg/cm^2 以下では、重合量はグラフト共重合体組成に大きな影響を与えなかった。モノマー組成により共重合体組成を制御できることがわかった。

60°Cにおけるポリ(AAm)とポリ(MA)の共重合パラメーター(r_1, r_2)は(1.3, 0.05)であり、このパラメーターから計算される共重合組成曲線は上に凸になるはずであり(Brandrup and Immergut, 1975)、図8-4とは異なる。溶液重合であるプラズマ開始重合では、共重合組成曲線がラジカル重合の場合と一致するが、このことは反応がラジカル的に進行している証拠の一つとされている(Osada, 1986)。今回のプラズマグラフト重合の結果がラジカル重合と異なった理由については、固液反応によるモノマーの拡散性の影響、またはラジカル以外の反応性の影響などが考えられるが、この結果だけから結論することはできない。

8.3.2 共重合体膜の構造評価

1) 重合膜断面構造の把握

メチルアクリレートモノマー単独の時には、グラフト重合相が基材内部の孔に形成することをすでに確認している。ここでは、MA/AAm共重合体膜およびAAm重合膜におけるグラフト重合相形成部位を調べた。

グラフト共重合体中ポリアクリルアミド濃度37.3wt%、重量量1.85mg/cm²の共重合体膜断面のTEM写真を図8-5に示す。このサンプルは、基材にある孔およびポリエチレン結晶間の隙間を四酸化ルテニウムにより染色してある。第2章で示した通り、四酸化ルテニウムで染色した基材はほぼ黒く見える。この写真では黒い孔部分が確認できず、基材孔中でもグラフト重合反応が起こり、基材にあった孔をグラフト重合相がほぼ均一に埋めていることが分かる。拡大写真より、重合膜の写真にある灰色部分はポリエチレン結晶であることを確認した。

疎水性多孔膜に親水性モノマーをプラズマグラフト重合法で重合した場合、グラフト重合相は基材表面部に形成すると報告されている(Hirotsu and Isayama, 1989; Yokoyama et al., 1989; Iwata et al., 1991)。AAmを重合した膜について、TRおよびATR/FT-IR法により、膜全体の組成と表面組成とを比較した結果を図8-6に示す。重合膜構造として基材の孔中ではなく基材表面にグラフト重合相が形成される表面重合膜と孔中に形成されるフィリング重合膜とが考えられる。表面重合膜においてAAmを1.09mg/cm²重合した膜では、グラフト重合相厚みが片側約4μmとなり、1480cm⁻¹におけるATRでのもぐり込み深さが約1.4μmであることを考えると、ATRのスペクトルにはHDPEのピークは殆ど検出されないはずである。またフィリング重合膜の場合、TRとATRのスペクトルにおけるHDPEとポリAAmに固有なピークの比は一致するはずである。図8-6よりHDPEとポリAAmのピーク比は一致しているので、グラフト重合相は基材内部の孔に形成していることが確認できる。

したがってMA/AAm共重合体膜の広い組成範囲にわたって、グラフト重合相が基材の孔を埋めたフィリング重合膜となっていることを確認した。

2) 重合膜断面方向の組成評価

共重合体膜において、モノマーの反応速度および拡散速度の兼ね合いから膜断面方向にMA/AAm copolymerの組成分布があることが考えられる。

グラフト共重合体中ポリアクリルアミド濃度15.4、37.3、58.5wt%の膜のFT-IR/ATRスペクトルを図8-7に示す。ZnSeを結晶とし、入射角45°にしてある。1480、1670、1730cm⁻¹のピークは、それぞれポリエチレン、ポリAAmおよびポリMAに固有なピークである。それぞれの波数に対応したもぐり込み深さは、PE: 1.35μm, poly(AAm): 1.20μm, poly(MA): 1.16μmである。いずれの膜においてもポリエチレン基材のピークが確認でき、どの共重合体組成の膜でもグラフト重合相は基材内の孔に形成していることが確認できる。この結果は図8-5のTEM写真の結果と一致する。

ポリMAとポリAAmに固有のピークにおけるもぐり込み深さは非常に近いので、そのピーク比は共重合体組成に対応する。ピーク比を以下の式で定義し、ATR法におけるもぐり込み深さとATRスペクトルのピーク比の関係を図8-8に示す。

$$\text{Peak ratio} = 100 P_1 / (P_1 + P_2)$$

(8-2)

P_1 , P_2 : ポリAAmまたはポリMAそれぞれのピーク高さ

もぐり込み深さは結晶および入射角により変化させ、 1700cm^{-1} の値を用いた。点線はポリAAm濃度37.3wt%の膜の透過型FT-IRによるピーク比である。15.4および58.5wt%の膜の透過型FT-IRスペクトルは、それぞれポリMAまたはポリAAmに固有のピークのAbsorbanceが2以上となり、定量的な考察ができなかった。

いずれの膜においてもピーク比はもぐり込み深さによらず、ほぼ一定であり、37.3wt%の膜においてATRまたはTR法によるピーク比はほぼ等しい値を示した。従って膜断面方向におけるグラフト共重合体組成はほぼ均一であることが分かった。

モノマー組成とESCAにより求めた重合膜表面での共重合体組成の関係を図8-9に示す。ポリアクリルアミドとポリメチルアクリレート比は C_{1s} ピークの面積比より求めた。元素組成より求めたグラフト共重合体の全体組成も併せて示す。重合膜全体でのグラフト共重合体組成とESCAにより求めた表面での組成は非常に近い値となった。この結果からも膜断面方向にグラフト共重合体組成がほぼ均一であることが確認できた。

8.3.3 共重合体膜の溶解性評価

共重合体組成と溶解性との関係を図8-10に示す。溶解性は乾燥膜重量当りの吸着液重量で評価した。ハンセンパラメーターによる予測通り、アセトン、ベンゼン、四塩化炭素のようなポリMAに固有な球の内部または近くに位置する溶媒に対する溶解性は、ポリAAm組成が増加するに従って減少した。この球と水との間にあるメタノール、エタノール、IPAなどのアルコール類に対する溶解性は、極大値を示し、水に対してはポリAAm組成に従って単調に増加した。また $(\delta_p, \delta_n) = (0, 0.1)$ のシクロヘキサンに対する溶解性は、全組成にわたって低い値を示した。また、アルコール類についての溶解性は、メタノール、エタノール、IPAの順に小さくなった。

8.3.4 共重合体膜のPV特性

1) 単成分透過

共重合体組成と単成分でのPV透過流束との関係を図8-11に示す。ハンセンパラメーターによる予測通りポリAAm組成が増加するに従いアセトンおよびベンゼンの透過流束は減少し、メタノールの透過流束は極大値を示した。また、溶解性の低いシクロヘキサンについては、全組成にわたって殆ど透過しなかった。

四塩化炭素はポリAAm組成が増加するに従い透過流束は減少し、エタノールは極大値を示したが、どちらも透過性が極端に低く、IPAについては全組成にわたって殆ど透過しなかった。この原因は、拡散性の影響と考えられる。メタノールの溶解性および透過性の極大値

は、どちらもポリAAm組成が40wt%付近となった。

2) 分離実験

エタノール/シクロヘキサン系について、共重合体組成と透過流束および分離係数との関係を図8-12に示す。図8-10および11よりエタノールはポリAAm組成が増加するに従い、溶解性も透過性も極大値を示し、シクロヘキサンは全組成にわたって溶解性も透過性も殆ど示さなかった。予測通り、エタノールに対する溶解性が極大となるため、エタノールを選択的に透過し、分離係数も透過流束も極大値を示した。分離係数においては約200と極めて高い値を示した。

メタノール/IPA系について、共重合体組成と透過流束および分離係数との関係を図8-13に示す。メタノールはポリAAm組成が増加するに従い、溶解性も透過性も極大値を示すが、IPAは溶解性は極大値を示すが、透過性は殆ど示さない。

この系についても同様に、透過流束も分離係数も共重合体組成に対しポリAAm組成20wt%で極大値を示し、メタノール50wt%の供給液を98wt%まで濃縮した。この膜に対しIPAはある程度溶解性を持つが、単成分の結果と同様に殆ど透過しなかった。

メタノール/アセトン系について、共重合体組成と透過流束および分離係数との関係を図8-14に示す。メタノールはポリAAm組成が増加するに従い、溶解性も透過性も極大値を示し、アセトンは単調に減少する。

分離実験結果では、透過流束も分離係数も共重合体組成に対し極大値を示し、全組成範囲にわたってメタノールを選択的に透過した。ポリMA単独の重合膜においても溶解性の低いメタノールを選択的に透過した原因は、拡散性の影響と考えられる。また、アセトンもポリAAm組成0-50wt%においてかなり高い透過性を示すため、この系についてはあまり高い選択性は得られなかった。

8. 4 結言

溶解性制御に基づく有機溶媒選択分離膜を設計することを目的とし、プラズマグラフト重合法により高密度多孔性ポリエチレン基材にメチルアクリレート/アクリルアミドをグラフト共重合した膜を作成し、以下の結論を得た。

- 1) モノマー組成によってグラフト共重合体組成を制御でき、またグラフト重合相は設計指針通り基材中の孔に形成していることを確認した。
- 2) グラフト共重合体組成は膜厚方向にほぼ均一であることを確認した。
- 3) グラフト共重合体の溶解性は制御可能であることを示し、その溶解性はハンセンパラメーターにより予測できた。
- 4) 単成分によるパーバレーション透過は重合膜の溶解性と同一傾向を示し、溶解性

とともに制御できた。

5) 2成分系のパーペレイション分離において、分離系に最適なグラフト共重合体組成が存在し、溶解性を制御することにより分離系に適した重合膜を設計できることを示した。

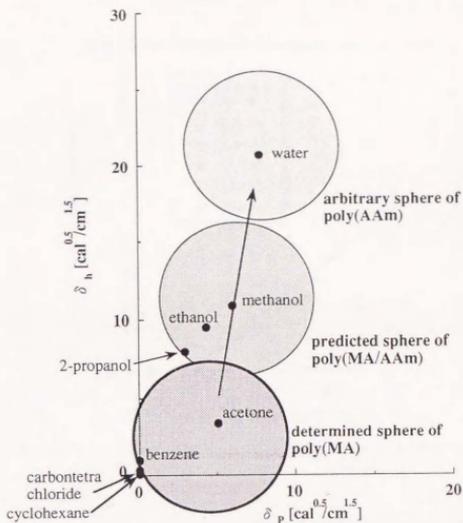


Figure 8-1. Prediction of Hansen solubility parameters of poly(MA/AAm) copolymer.

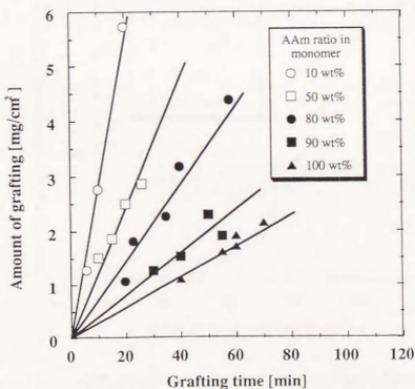


Figure 8-2. Relationships between grafting time and amount of grafting (monomer concentration: 5 wt%, grafting temperature: 30 °C)

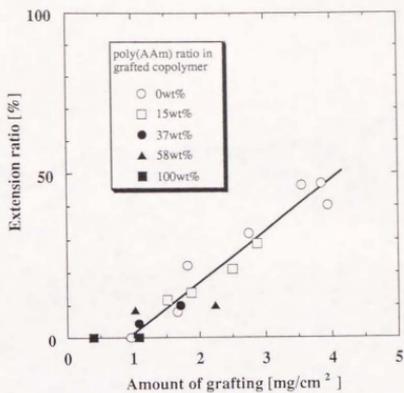


Figure 8-3. Relationship between amount of grafting and extension ratio.

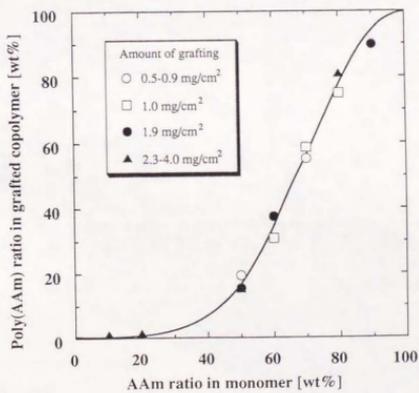


Figure 8-4. Relationship between AAm ratio in monomer and poly(AAm) ratio in grafted copolymer



Figure 8-5. Transmission electron microphotograph of the membrane cross section (amount of grafting: 1.85 mg/cm^2 , poly(AAm) ratio in grafted copolymer: 37.3 wt%)

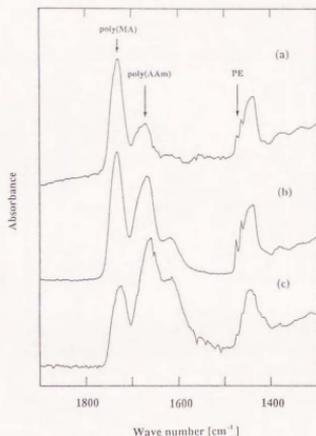


Figure 8-6. FT-IR/ATR spectra of the membranes (poly(AAm) ratio in grafted copolymer:(a): 15.4 wt%, (b): 37.3 wt%, (c): 58.5 wt%, amount of grafting 0.56-1.09 mg/cm²).

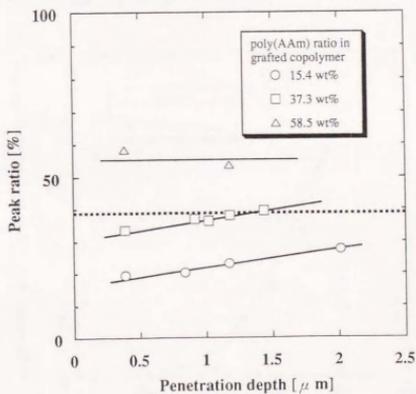


Figure 8-7. Relationship between penetration depth and poly(AAm) peak ratio in grafted copolymer from ATR/FT-IR analysis (Amount of grafting: 0.56-1.09 mg/cm², the dotted line shows peak ratio of the membrane which poly(AAm) ratio is 37.3 wt% from TR).

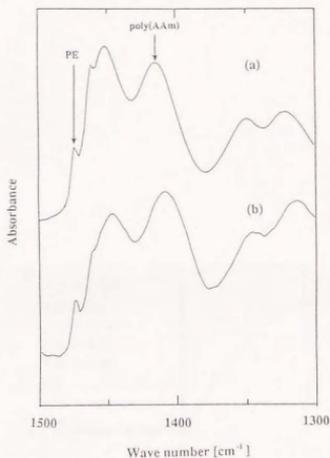


Figure 8-8. FT-IR/TR and ATR spectra of AAm grafted membrane, (a): TR, (b): ATR (amount of grafting: 1.09 mg/cm²).

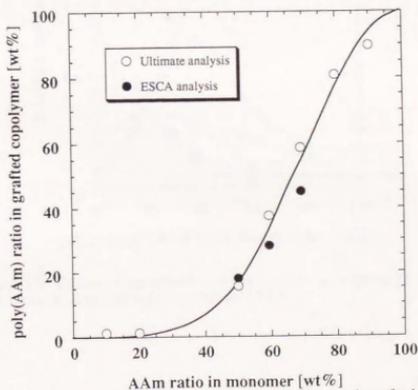


Figure 8-9. Relationship between monomer composition and grafted copolymer composition of the whole and surface of the membrane (amount of grafting: 0.5-4.0 mg/cm²).

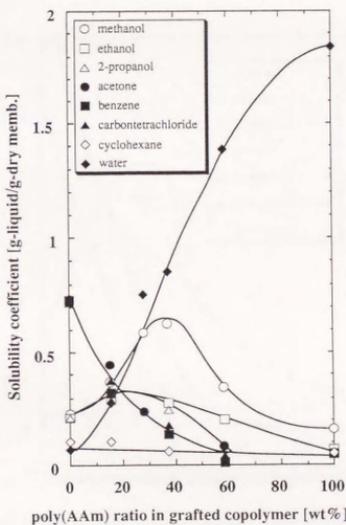


Figure 8-10. Relationships between grafted copolymer compositions and solubility coefficients (liquid temperature: 25 °C).

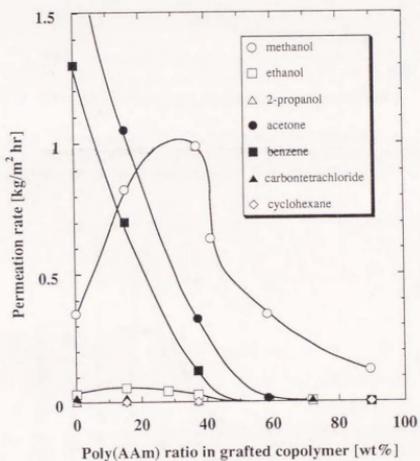


Figure 8-11. Relationships between grafted copolymer compositions and permeation rates of single components by pervaporation (feed temperature: 25 °C).

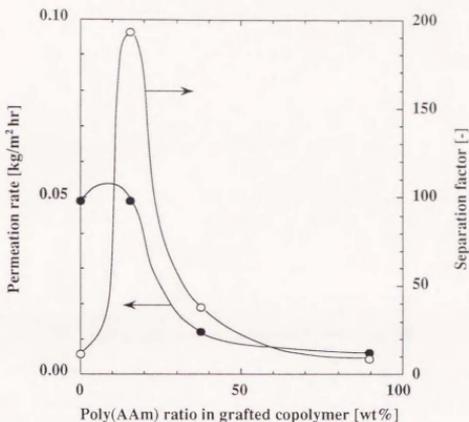


Figure 8-12. Pervaporation results of ethanol/cyclohexane mixture through the membranes. :Relationship between polyAAm ratio in grafted copolymer and permeation rate or separation factor. (Feed temperature: 25 °C, feed mixture: 50/50 wt%)

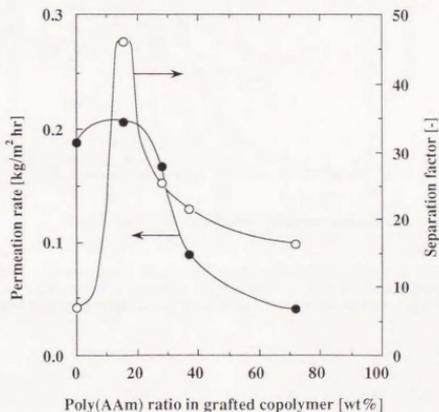


Figure 8-13. Pervaporation results of methanol/IPA mixture through the membranes. :Relationship between polyAAm ratio in grafted copolymer and permeation rate or separation factor. (Feed temperature: 25 °C, feed mixture: 50/50 wt%)

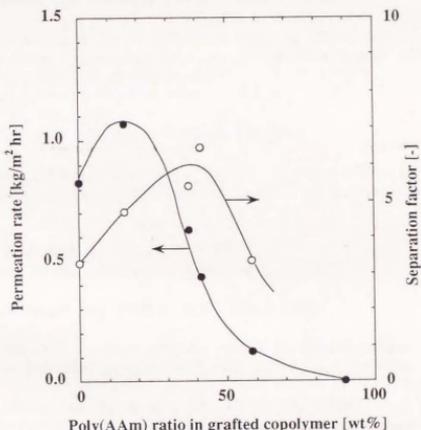


Figure 8-14. Pervaporation results of methanol/acetone mixture through the membranes. : Relationship between poly(AAm) ratio in grafted copolymer and permeation rate or separation factor. (Feed temp: 25°C, feed mixture: 50/50 wt%)

第8章 引用文献

- Brandrup J.; Immergut E.H. Ed., Polymer Handbook, 2nd ed.; Wiley: New York (1975).
- Hansen C.W.; Beerbower A., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; H.F. Mark, McKetta J.J.Jr., Othmer D.F. Ed., Wiley: N.Y., 2nd Ed. Suppl. Vol., pp.889-910 (1971).
- Hirotsu T.; Nakajima S., J. Appl. Polym. Sci., 36, 177-189 (1988).
"Water-ethanol permseparation by pervaporation through the plasma graft copolymeric membranes of acrylic acid and acrylamide."
- Hirotsu T.; Isayama M., J. Membrane Sci., 45, 137-154 (1989).
"Water-ethanol separation by pervaporation through plasma-graft-polymerized membranes of 2-hydroxyethyl methacrylate with acrylic acid or methacrylic acid."
- Ho B.-C.; Chin W.-K.; Lee Y.-D., J. Appl. Polym. Sci., 42, 99-106 (1991).
"Solubility parameter of polymethacrylonitrile, poly(methacrylic acid) and methacrylonitrile/methacrylic acid copolymer."
- Imoto M., 接着, 16, 436 (1972).
"Calculation of solubility parameter for random copolymers."
- Iwata H.; Oodate M.; Uyama Y.; Amemiya H.; Ikada Y., J. Membrane Sci., 55, 119-130 (1991).
"Preparation of temperature-sensitive membranes by graft polymerization onto a porous membrane."
- Klein D.H., J. Paint Technol., 42, 335-351 (1970).
"Concepts involved in designing acrylic copolymers in solution."
- Osada Y., "プラズマ重合", 東京化学同人, Tokyo, Chap.4 (1986).
- Pigowski J.; Skowronski T., Angew. Makromol. Chem., 88, 165-178 (1980).
"Compatibility of poly(vinyl chloride) with butyl acrylate-acrylonitrile copolymers."
- Schneider B., J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 10, 245-251 (1972a).
"An equation for calculating the solubility parameter of random copolymers."
- Schneider B., J. Appl. Polym. Sci., 16, 1515-1524 (1972b).
"Solubility parameters of two chlorinated polyethylene polymers."
- Schneider B., J. Appl. Polym. Sci., 17, 3175-3185 (1973).
"Polymer compatibility."
- Yokoyama Y.; Tanioka A.; Miyasaka K., J. Membrane Sci., 43, 165-175 (1989).
"Preparation of a single bipolar membrane by plasma-induced graft polymerization."

第9章 総括

本研究は有機溶媒選択分離膜の開発を目的として行った。膜による有機溶媒分離は、今後ますます注目される分野の一つと考えられるが、その実用化のためには高性能な膜の開発が必要不可欠である。高性能な膜を設計する上で重要となるのは、分離系に適した溶解性を膜高分子に付与すること、およびその膨潤による選択性の低下を抑制することである。本研究においては、この2点に着目することにより、任意の分離系に適した構造および組成を持つ新しいタイプの有機溶媒分離膜の設計に成功した。

第1章において新しいタイプの有機溶媒分離膜設計指針を提案した。この膜は2種類の素材により構成され、有機溶媒に全く膨潤しない素材でできた多孔性基材の孔を特定の溶媒にだけ溶解性を持つ素材で充填する。つまり充填ポリマーの溶解性により選択性を発現し、基材によりその膨潤を抑えるのである。この膜を本研究においてフィリング重合膜と名付けた。

第2,3章から成る第1部では、プラズマグラフト重合法によるフィリング重合膜の作製を行った。

第2章において、提案したフィリング重合膜をプラズマグラフト重合法により作製することに成功した。プラズマは表面反応性であり、本重合法では多孔性基材の表面部にしかグラフト重合相は形成されないとされていたが、本研究において基材孔中にも形成できることを発見した。また、重合膜の構造を評価した。

第3章では、プラズマを用いた、この特異なフィリング重合反応を考察した。膜厚 $1\mu\text{m}$ の多孔性薄膜基材を5枚重ね合わせた基材にプラズマを照射し、接触角変化、ラジカル量の測定および重合実験を行い以下のことが分かった。プラズマ照射により親水化するのは基材表面部に限られるが、内部にも若干のラジカルが形成する。この内部にできるラジカルは、プラズマ処理により直接形成する。プラズマグラフトフィリング重合では、モノマーの基材孔中での拡散と引続き起こるポリマーラジカルとの反応の2段階に分けられるが、ラジカル路との反応を律速にすることにより、内部に若干形成するラジカルを有効に利用して、基材孔内部にグラフト重合相を形成することができる。

第2部において作製したフィリング重合膜の膨潤抑制効果とPV性能の考察を行った。

第4章において作製したフィリング重合膜の膨潤抑制効果と分離性能を考察した。作成したフィリング重合膜は、設計指針通り基材構造により膨潤を抑えており、設計指針通り基材により膨潤を抑えられているグラフト重合体により選択性が発現し、膨潤を抑制することにより選択性が向上することを確認した。また、本重合膜はPV法による分離実験において、グラフト重合相の溶解性に従って分離が行われた。

第5章では、Michaels, Hausslineにより提案された結晶性ポリマーの弾性力を含む膨潤性の理論をフィリング重合膜に適用し、重合膜の膨潤挙動を表わす式を提案した。この式を用いてフィリング重合膜の膨潤挙動がよく表わされることを確認した。Floryの理論を用いてポリメチルアクリレート架橋膜の膨潤性も考察し、架橋膜により本研究で開発したフィリング重合膜と同程度の膨潤抑制効果を得るためには、モノマーユニット10個に対し1個以上の架橋点を持つ高密度架橋が必要であり、フィリング重合法は高分子の膨潤を抑える優れた方法であることを示した。

第6章では、第5章で得た膨潤の式およびUnifac-FV理論、Free Volume理論を用いて、フィリング重合膜のPV透過性の予測を行った。Unifac-FV理論を用い極性の強いクロロホルムを除く溶媒系に関し、相互作用パラメーター(χ)が推算でき、そのポリマーをグラフト重合したときのフィリング重合膜の膨潤挙動を定量的に予測できることを示した。Dudaらが提案したFree Volume理論によりポリMA中での4種の溶媒の相互拡散係数(D)を推算し、上記の溶解性と合わせて理論的にフィリング重合膜のPV透過性を予測した。予測値は実験値と良好に一致した。また、膨潤抑制効果(f)がPV透過性に与える影響を検討した。

第3部ではグラフト重合相の溶解性を制御し、任意の分離系に適した重合膜の設計を行った。

第7章では、フィリング重合膜の溶解性を溶解度パラメーターの一種であるハンセンパラメーターにより表わし、PV分離性能との関係を検討した。ポリメチルアクリレートの溶解性に対応するフィリング重合膜のハンセンパラメーターを決定した。求めたパラメーターは、任意の溶媒を重合膜に対して溶解性の高い溶媒と低い溶媒の2つのグループに分けることができる。PV分離実験に対し重合膜は、溶解性の高い溶媒を選択的に透過し、主透過物をハンセンパラメーターで予測することができた。つまり、このパラメーターは、重合膜が分離できる溶媒系の決定に非常に役立つことが分かった。

第8章において、溶解性制御に基づく有機溶媒選択分離膜を設計することを目的とし、メチルアクリレート/アクリルアミドをグラフト共重合した膜を作製した。第7章で用いたハンセンパラメーターによりグラフト共重合体の溶解性を予測することにより制御し、分離系に適した溶解性を膜に付与した。モノマー組成によってグラフト共重合体組成を制御で

き、グラフト共重合体の溶解性変化はハンセンパラメーターによる予測と一致することを確認した。単成分によるパーペーパレクション透過は重合膜の溶解性と同一傾向を示し、溶解性ととも制御できた。2成分系のパーペーパレクション分離において、分離系に最適なグラフト共重合体組成が存在し、溶解性を制御することにより分離系に適した重合膜を設計できることを示した。

以上のように提案したフィリング重合膜はプラズマグラフト重合法で作製できること、フィリング重合膜は設計指針通り基材弾性力により膨潤を抑え、高い分離性能を発現すること、グラフト重合相組成の変化により溶解性を制御し分離系に適した重合膜を設計できることを示した。

膜による有機溶媒分離技術は、現在のところ実用化した実績が殆どなく、必要な分離系も確定していない。本研究では分離系を固定せず、有機溶媒系一般について任意の分離系に適した構造および組成を持つ膜の設計を行った。設計という見地から有機溶媒分離膜の開発を総合的に行った研究は、本論文が初めてであり、今後このような見地からの膜開発がますます必要になると考えている。また、本分離技術の実用化のためには、必要な分離系の探索、最適な膜形状の決定、耐溶媒性の高いモジュールの開発なども必要である。

本論分において発見したプラズマグラフトフィリング重合法については、分かっていることがいくつか残り、この点に付いての検討にも興味がある。

この他に、本研究で開発したプラズマグラフトフィリング重合法を用い、水中からの微量有害有機物除去膜の開発を山原および富永とともにに行った。その結果グラフト重合相に疎水性の高い n -ブチルアクリレートまたはそれ以上にアルキル鎖の長いモノマーをグラフト重合した膜は、水中から効率的にクロロホルムまたは1,1,2-トリクロロエタンを除去した。

また、グラフト重合相を架橋することにより、より膨潤を抑えたフィリング架橋膜の開発を後藤とともにに行った。クロロホルム/ n -ヘキサン系におけるPV分離実験を行った結果、架橋することにより、より膨潤を抑制し、選択性は向上し透過性は減少した。また、この膜は逆浸透法によりクロロホルムを選択的に透過した。

これらの結果は、化学工学会において報告した。

記号

a [-]	: 活量
A [cm^2]	: PV透過における膨潤時の膜面積
A_d [cm^2]	: PV透過における乾燥時の膜面積
A' [cm^2]	: PV透過における有効膜面積
A_0 [cm^2]	: 基材面積
A_1 [cm^2]	: 重合膜乾燥時の面積
A_2 [cm^2]	: 重合膜膨潤時の膜面積
A_{12} [cal/cm^2]	: 交換エネルギー密度
B_n [-]	: 温度 T_n における溶媒の第2ビリアル係数
ced [cal/cm^3]	: 分子鎖凝集力密度
D [cm^2/s]	: 相互拡散係数
D_s [cm^2/s]	: 自己拡散係数
ΔE_v [cal/mol]	: 蒸発エネルギー
ΔE_m [cal/mol]	: 混合エネルギー
E_0 [-]	: 面積変化率
E_1 [-]	: 面積膨潤度
f [-]	: アモルファス中の弾性力を持つ鎖の割合
ΔF^* [J]	: 膨潤によるグラフト重合相と溶媒との溶解の自由エネルギー変化
ΔF^{*1} [J]	: 膨潤によるポリエチレン結晶間における弾性エネルギー変化
ΔH_m [J/mol]	: ポリエチレン結晶におけるメチレン基1モル当りの融解熱
J [g/s]	: 透過速度
k [J/K]	: ボルツマン定数
K [kg/cm]	: バネ定数
L [cm]	: PV透過時の膜厚
L_d [cm]	: 乾燥時の膜厚
L' [cm]	: PV透過時の有効膜厚
M [g/mol]	: 分子量
n [-]	: 溶媒の個数またはポリマー鎖の本数

n_a, n_A [mol]	: 溶媒および基材アモルファス中のメチレン基のモル数
N_A [1/mol]	: アボガドロ数
P [g/cm ² s]	: 透過係数
P^* [torr]	: 特性圧力
P_a, P_p [torr]	: 液側および高分子側温度における溶媒蒸気の飽和蒸気圧
Q [g/cm ² s]	: 透過流量
Q_{sp} []	: 交換相互作用エントロピーパラメーター
r [-]	: 伸びている弾性を持つポリマー鎖の長さ
R [J/K mol] or []	: 気体定数
T [K]	: 温度
T_m [K]	: ポリエチレン結晶の融点
T_p [K]	: 高分子側温度
T^- [K]	: 換算温度
u [-]	: 弾性を持つポリマー鎖のユニット数
v [-]	: 体積分率
v_s [-]	: 膨潤度

(第5, 6章においてはグラフト重合相に対する溶媒の体積分率、第7章では重合膜に対する溶媒の体積分率)

V [cm ³ /mol]	: モル体積
$V_{p,p,p}$ [cm ³]	: 基材にあった空孔体積
$V_{s,s}$ [cm ³]	: 乾燥時における基材体積
$V_{g,g,g}$ [cm ³]	: 乾燥時におけるグラフト重合相体積
v^- [cm ³ /g]	: 換算体積
v^* [cm ³ /g]	: かたい芯体積
V_m [cm ³ /mol]	: 平均のモル体積
ΔV_{tot} [cm ³]	: 重合および膨潤により増えた全重合膜体積
w [-]	: 重量分率
W_0 [g/cm ²]	: 単位重合膜面積中に占める基材量
W_t [g/cm ²]	: 単位重合膜面積中に占めるグラフトポリマーの量
ΔW [g-liquid/g-dry memb.]	: 膜の溶媒中での重量増加率
X_{sp} []	: 交換相互作用エンタルピーパラメーター
X [wt%]	: 供給液中でのグラフト重合体に対する良溶媒濃度
Y [wt%]	: 透過液中でのグラフト重合体に対する良溶媒濃度

z [cm]	: 膜厚方向における膜供給側界面からの距離
α [-]	: 分離係数
δ [(cal/cm ³) ^{0.5}]	: 溶解度パラメーター
ε [%]	: 重合膜の空隙率
ζ [-]	: 弾性を持つポリマー鎖の本数
ϕ [-]	: セグメント分率
ρ_0 [g/cm ³]	: HDPEの密度
ρ_1 [g/cm ³]	: 純粋なポリMAの密度
ρ [g/cm ³]	: 密度
ρ_m [g/cm ³]	: 膜密度
\bar{F} [mol/cm ³]	: 単位乾燥ポリマー体積当りの架橋点の数
θ [-]	: サイト分率
χ [-]	: フローリーパラメーター
χ_p [-]	: ポリマー活量から計算した χ
χ_s [-]	: 溶媒活量から計算した χ
$\Delta\mu_m^*$ [J/mol]	: グラフト重合相に対する、メチレン基1モル当りの基材弾性によるケミカルポテンシャル変化
$\Delta\mu_m^c$ [J/mol]	: 基材結晶の化学ポテンシャル変化
$\Delta\mu_m^a$ [J/mol]	: アモルファス部における化学ポテンシャル変化
$\Delta\mu_m^s$ [J/mol]	: アモルファス部の溶解に伴う化学ポテンシャル変化

添え字 s: 溶媒, p: ポリマー, m: メチレン基または膜

参考

本論文の内容は以下の形で報告されている。

(論文など)

1) Takeo Yamaguchi, Shin-ichi Nakao, Shoji Kimura.

Macromolecules, 24, 5522-5527 (1991).

"Plasma-Graft Filling Polymerization: Preparation of a New Type of Pervaporation Membrane for Organic-Liquid Mixtures"

2) Takeo Yamaguchi, Sin-ichi Nakao, Shoji Kimura.

Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1914-1919 (1992).

"Solubility and Pervaporation Properties of the Filling-Polymerized Membrane Prepared by Plasma-Graft Polymerization for Pervaporation of Organic-Liquid Mixtures"

3) Takeo Yamaguchi, Shin-ichi Nakao, Shoji Kimura.

Ind. Eng. Chem. Res., in press.

"Design of Pervaporation Membrane for Organic-Liquid Separation Based on Solubility Control by Plasma-Graft Filling Polymerization Technique"

4) Takeo Yamaguchi, Shin-ichi Nakao, Shoji Kimura.

in preparation.

"Evidence and Mechanisms of Filling Polymerization by Plasma-Induced Graft Polymerization."

5) Takeo Yamaguchi, Shin-ichi Nakao, Shoji Kimura.

in preparation.

"Swelling Behavior of Filling-Polymerized Membrane."

6) Takeo Yamaguchi, Shin-ichi Nakao, Shoji Kimura,

in preparation.

"Prediction of Pervaporation Flux through Filling-Polymerized Membrane."

〈国際学会発表〉

1) Takeo Yamaguchi, Toshinori Tsuru, Shin-ichi Nakao, Shoji Kimura,

"Preparation of Pervaporation Membranes for Organic Liquid Mixtures by Plasma Graft Filling Polymerization."

3rd SPSJ International Polymer Conference, Nagoya, November 28 (1990).

2) Takeo Yamaguchi, Shin-ichi Nakao, Shoji Kimura,

"Design of Pervaporation Membrane for Organic-Liquid Separation Based on Solubility Control by Plasma-Graft Filling Polymerization Technique"

5th North American Membrane Society Annual Meeting, Kentucky,

May, 20 (1992).

〈国内学会発表〉

1) 山口猛央, 都留稔了, 中尾真一, 木村尚史

"プラズマグラフト重合法による有機溶液選択分離膜の開発"

高分子学会: 高分子討論会, 福井, 1989年10月3日

2) 山口猛央, 都留稔了, 中尾真一, 木村尚史

"プラズマグラフト重合法による有機溶媒分離膜の開発"

化学工学会: 年次大会, 名古屋, 1990年4月5日

3) 山口猛央, 中尾真一, 木村尚史

"プラズマグラフトフィリング重合法による有機溶媒選択分離膜の開発"

高分子学会: 高分子討論会, 名古屋, 1990年10月17日

4) 山口猛央, 中尾真一, 木村尚史

"有機溶媒分離用プラズマグラフトフィリング共重合体膜の開発"

化学工学会: 年次大会, 東京, 1991年3月30日

5) 山口猛央, 中尾真一, 木村尚史

"プラズマグラフトフィリング重合法による有機溶媒選択分離膜の開発" 膜溶解性と分離性能の関係"

繊維学会: 繊維学会シンポジウム, 東京, 1991年6月26日

6) 山口猛央, 中尾真一, 木村尚史

"溶解性制御に基づく有機溶媒分離用プラズマ・グラフト・フィリング共重合体膜の設計"

化学工学会: 秋季大会, 名古屋, 1991年10月18日

7) 山口猛央, 中尾真一, 木村尚史

"溶解性制御に基づく有機溶媒分離用プラズマ・グラフト・フィリング共重合体膜の開発"

高分子学会: 高分子討論会, 岡山, 1991年11月2日

8) 山口猛央, 中尾真一, 木村尚史

"有機溶媒分離用フィリング重合膜の膨潤挙動"

化学工学会: 秋季大会, 東京, 1992年10月2日

9) 山口猛央, 中尾真一, 木村尚史

"有機溶媒選択分離用パーバレーション膜の設計"

化学工学会: 秋季大会, 東京, 1992年10月2日

10) 山口猛央, 中尾真一, 木村尚史

"プラズマグラフト重合法による有機溶媒分離用フィリング重合膜の設計"

膜学会: 膜シンポジウム, 京都, 1992年11月20日

謝辞

本研究は、1988年4月に筆者が東京大学大学院修士課程に進学して以来1993年3月までの5年間、工学部化学工学科木村研究室において行われたものです。この研究を行うに当たり多くの方々にご指導、ご助言をいただきました。この場をかりて感謝したいと思います。

この研究を行うに当たり多大のご助言をください、また励まして下さった木村尚史教授に心から感謝致します。

また、研究のすすめ方から論文のまとめ方まで、適切なご指導、ご助言くださった中尾真一助教授に心から感謝致します。

高分子についての基礎から応用にわたる広い範囲のご助言を下さった堀江一之教授、化学工学的見地からご助言下さった古崎新太郎教授に感謝いたします。

大学の4年生当時に電子線グラフト重合法を教えてください、その後もグラフト重合および高分子、化学工学と広い範囲にわたってご助言下さった斎藤恭一助教授に感謝いたします。

都留稔了助手には研究から私事にいたるまで多くの事についてご助言ください、相談にのっていただきました。どうもありがとうございます。

パーペーパーレシジョン実験をはじめ多くの実験を行うに当たりご助言ください、手伝ってくださった菅原孝技術官に感謝します。

プラズマグラフト重合装置をはじめ多くの装置を作るに当たり、手伝って下さった黒木影康技術官に感謝します。

談話会、スポーツ大会、コンパなどで相談にのってください、励まして下さった谷村志乃夫助手、川勝孝博先輩、浦入正勝さん、江藤雅弘さんに感謝します。

片岡武彦君、松井宏道君、金 台烈君とは修士在学当時、研究、授業、コンパ、合宿その他のいろいろな研究室の行事を共に頑張り、社会人になってからも励ましあってきました。また、先輩の谷口雅英君、小西時男君、小原知海君、野村幹弘君、穴沢孝夫君とはスポーツ、合宿など研究室の行事でいつもお世話になりました。ありがとうございます。

博士課程においても、研究、行事や談話会などを通じてお世話になった加納健二郎君、佐藤雄祐君、山原 敏君、魯 青さん、王 曉琳さん、後藤英実君、関口浩二君、市村重俊君、富永明子さん、その他大勢の木村研究室の方々に感謝いたします。

山原君、後藤君、富永さんには、それぞれの卒業論文の指導の一部をやらせて頂きました。筆者に到らないところが多々あったと思いますが、彼らの努力のおかげで、それぞれにより研究が行えたと思っています。彼らの努力に感謝致します。

基材を提供していただき、またHDPE-g-MA膜のTEM写真を撮影して下さった河野公一氏、滝田耕太郎氏をはじめ東燃化学株式会社の方々に感謝します。

共重合体膜のTEM写真を撮影して下さった東レ株式会社の藤井能成氏に感謝いたします。

共重合体膜のESCA測定をして下さった理化学研究所の中尾愛子さんに感謝致します。

また、化学工学科の先生方をはじめ、たくさんの方々にご指導、ご協力頂きました。どうもありがとうございます。

著者が化学工学科に進学して以来7年間にわたって、いつも励ましてくれた婚約者の遠藤裕子さんに深く感謝します。

最後に、いつも力になってくれた両親および姉に心から感謝致します。

平成5年2月10日

山口 益夫

