

# シリコン液膜を通しての酸素輸送

## Oxygen Permeability through Silicone Liquid Membranes

妹 尾 学\*・山 岡 正 和\*\*

Manabu SENŌ and Masakazu YAMAOKA

### 1. は じ め に

液膜は促進輸送や能動輸送の生体膜モデルとしてばかりでなく、物質分離などの工業的方法としても注目されている。液膜を通しての気体透過の応用には、人工心臓における血液のガス交換<sup>1)</sup>、選択透過による気体の分離濃縮<sup>2)</sup>などがあり、近年膜法による気体分離について熱心に研究が続けられている。<sup>3)</sup>液膜を通しての気体透過は溶解拡散モデル<sup>4)</sup>にしたがうと考えられているが、液膜については膜の分子構造と透過性との関係を解明するための基礎的データはまだ十分でない。そこで、古くか

ら高い気体透過性をもつために注目されているシリコン系の物質を中心にいくつかの関連物質を含め、これらの液膜を通しての酸素透過性を測定し、酸素溶解度の測定結果と合わせて、分子構造との関連について検討した。

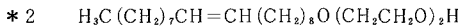
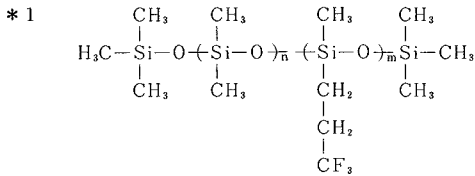
### 2. 実 験

#### (1) 液膜試料

液膜材料は高い酸素透過性をもつことが知られているポリジメチルシロキサンを中心に選んだ。直鎖構造をもち平均重合度の異なる 8 試料 (Si-oil A 1~A 8) とトリフルオロメチルエチル基を側鎖にもつ試料 (Si-oil B) を

表 1 液 膜 試 料

試 料	記 号	平均分子量	密度, g/cm <sup>3</sup>	動粘度, cs
ポリジメチルシロキサン A	Si-oil A1	900	0.85	1.5
	A2	1500	0.92	5
	A3	2300	0.93	10
	A4	2800	0.95	20
	A5	5000	0.96	50
	A6	5500	0.96	100
	A7	13000	0.97	500
	A8	40000	0.97	12500
ポリジメチルシロキサン B*1	Si-oil B	3200	1.25	300
ポリエチレングリコール	PEG 400	400	1.13	
ジエチレングリコール	DEG	106	1.12	
エチレングリコール	EG	62	1.11	15.6
アルキル化ポリオキシエチレン**	POE	356	0.90	
グリセリン	GL	92	1.26	751
ブタノール	BuOH	74	0.81	4.9
スパン 85	Span	956	0.95	
水	H <sub>2</sub> O	18	1	0.9



\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

\*\* 通産省化学技術研究所

研 究 速 報

用いた。もう一つの系列としてポリエチレングリコールを選び、対照として水などを用いた。使用した試料を表1にまとめて示した。

(2) 気体透過性の測定

液膜の酸素透過性は図1に示す装置により測定した。<sup>4)</sup> 液膜は試料液体を支持膜上に拡げて形成する。液膜の上側は大気(酸素分圧 159 mmHg)に接し、下側は窒素を導入することにより、全圧を大気圧に等しく保ち、酸素分圧を下げた空間に接する。下側空間の酸素分圧を酸素電極(Beckman 39553)により測定し、液膜透過速度を求める。測定は25°Cに調節した空気恒温槽中で行った。

この透過系は模式的に図2のように表される。フィックの拡散法則に基づき解析の結果、次式が導かれる。

$$\frac{1}{J_L} = \frac{1}{P_1 - P_2} \cdot \frac{1}{P_L} L_L + \frac{1}{J_{M0}} \quad (1)$$

ここで、 $J_L$  液膜透過流束、 $P_L$  液膜透過率、 $L_L$  液膜厚み、 $P_1, P_2$  高压側, 低压側の酸素分圧、そして、

$$J_{M0} = P_M \frac{P_1 - P_2}{L_M} \quad (2)$$

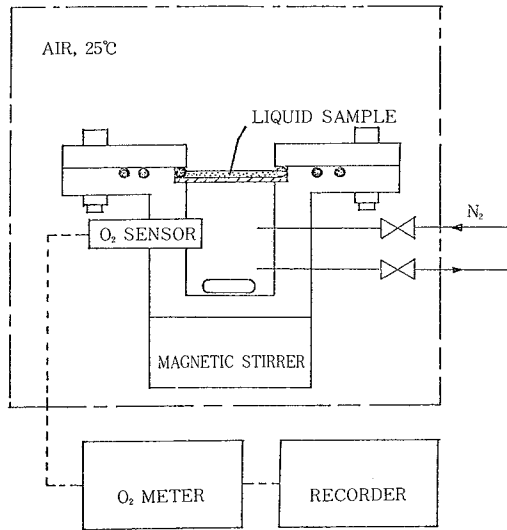


図1 液膜酸素透過性測定装置

$P_M$  支持膜透過率、 $L_M$  支持膜厚さである。液膜の厚さ  $L_L$  あるいは体積  $V_L$  を変化させて透過流束  $J_L$  を測定し、(1)式により解析することにより液膜の透過率  $P_L$  が求められる。支持膜として表2に示す3種の膜を用いて測定した結果を図3に示す。この結果は(1)式による解析の妥当性を示す。以下では、吸湿による影響が少なく、かなりの強度を有するポリエチレン膜を主に用いた。

(3) 酸素溶解度の測定

液膜試料への酸素溶解度はモレキュラーシーブカラムによるガスクロマトグラフ法<sup>5)</sup>で求めた。25°Cで空気を飽和した液体試料をカラムに導入し、窒素をキャリアガスとして測定した。標準試料としてブタノールを用いた。その溶解度は  $0.193 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{atm}(25^\circ\text{C})$  である。

3. 結果と考察

表1に示した各液膜を通しての酸素透過性および酸素溶解度の測定結果を表3にまとめて示した。

図4に、酸素透過性を液膜試料の分子量に対してプロ

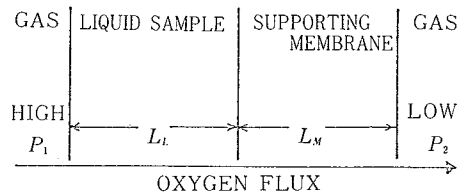


図2 酸素透過系

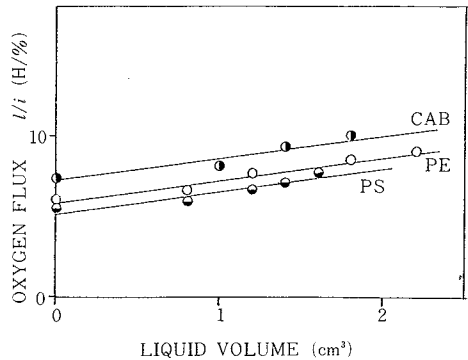


図3 種々の支持膜を用いた測定結果 Si-Oil-A 5

表2 支持体膜

膜	記号	厚さ 10 <sup>-6</sup> m	酸素透過係数 (25°C) cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>2</sup> ·s·atm
ポリエチレン (低密度)	PE	25	0.25×10 <sup>-7</sup>
ポリスチレン (延伸膜)*	PS	15	0.17×10 <sup>-7</sup>
セルロースアセタートブチラート**	CAB	25	0.20×10 <sup>-7</sup>

\* ストレックス

\*\* Eastman 4623 をアセトン溶液からキャストした膜

表 3 種々の液膜の酸素透過性と溶解度

試 料	酸素透過係数 $P$ $\times 10^{-7} \text{cm (STP)}/\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$	酸素溶解度 $S$ $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{atm}$	拡散係数 $D$ $\times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$
Si-oil A1	150*	0.281	5.3*
A2	84	0.234	3.6
A3	82	0.195	4.2
A4	82	0.118	7.0
A5	58	0.118	4.9
A6	57	0.107	5.3
A7	53		
A8	53		
Si-oil B	17	0.025	
PEG 400	3.0	<0.025	
DEG	2.5		
EG	3.5	0.013	2.7
POE	11	0.044	2.5
GL	1.4	0.007	2.0
BuOH	59*	0.193	3.0*
Span	15		
H <sub>2</sub> O	7	0.023	2.51

\* やや精度が低い結果

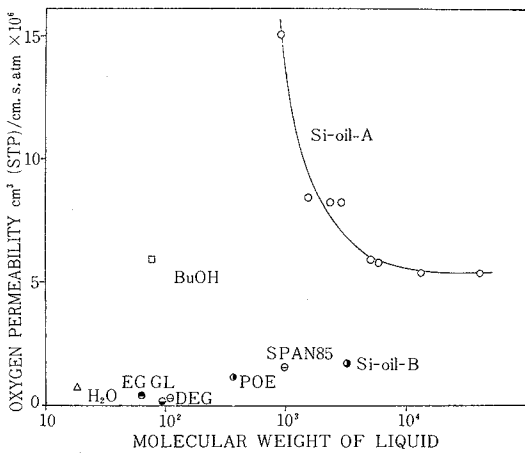


図 4 酸素透過性と分子量との関係

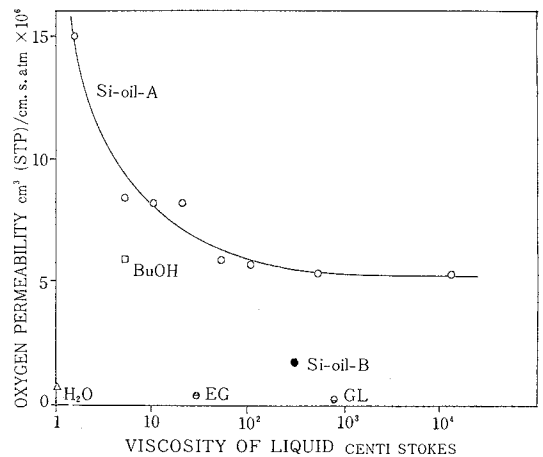


図 5 酸素透過性と粘性率との関係

ットして示した。対照に用いた試料に比しシリコンオイルの酸素透過性は非常に大きく、その透過性は分子量が大きくなるとともに急速に減少する。エチレングリコールの系列では分子量の影響はほとんどみられない。図 5 に、酸素透過性と液膜試料の粘性率との関係を示した。粘性率で比較してもシリコンオイルは高い酸素透過性をもつことがわかる。その酸素透過性は粘性率の増加とともに減少するが、高粘性の部分でほぼ一定となる。

図 6 に、酸素溶解度を液膜試料に対してプロットした結果を示す。シリコンオイルの密度は他の液膜材料に比べて一般に小さく、シリコンオイルの酸素溶解度は

密度の増加とともに著しく減少する傾向がある。液膜試料の分子量および粘性率は主として拡散係数に影響し、一方密度は主として溶解度に影響すると考えられ、以上の結果からシリコンオイルの酸素透過係数が他のものに比べ高いのは、主としてその高い酸素溶解度によると推論される。

図 7 は、種々の液膜試料について、酸素透過係数を溶解度  $S$  に対してプロットした結果である。

$$P = S \cdot D$$

の関係から、このプロットの勾配は拡散係数  $D$  となる。この結果は次のようにまとめられる。

研 究 速 報

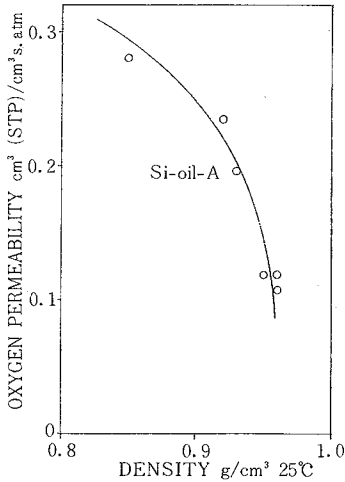


図6 酸素溶解度と密度との関係

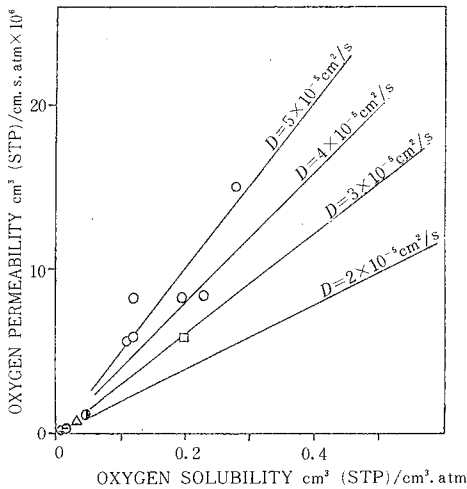


図7 酸素透過性と溶解度との関係

- Si-Oil A, ○ POE, ○ EG,
- GL, □ BuOH, △ H₂O

- (a) 溶解度が低く、透過係数も小さいグリコールやグリセリンは、一般に拡散係数も小さい。
- (b) 逆に、溶解度が高く、透過係数も大きいシリコンオイル A は、拡散係数も大きい。
- (c) シリコンオイル A の一連の重合度の異なる

試料の拡散係数は  $4 \sim 5 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$  でほぼ一定であるが、溶解度は重合度が増大するにつれて減少する。酸素透過係数は溶解度の減少にともなって減少する。

(d) 側鎖に極性の高いトリフルオロメチル基をもつシリコンオイル B の酸素透過性は、直鎖のシリコンオイル A に比し小さい。これは主として溶解度の減少のためと考えられる。

液膜を通しての酸素の透過は溶解拡散機構にしたがうと考えられ、透過係数は溶解度と拡散係数の両方を通じて影響される。高分子量のシリコンオイルでは、粘性率が示す分子全体の動きやすさは、セグメントの移動度とセグメント運動の協同性による。高分子量液膜における溶質の拡散は、セグメント運動により生じる空孔を通して起こるので、粘性率と拡散係数とは必ずしも相関しないと考えられる。一方、分子量の増大とともに、ポリジメチルシロキサン分子端のトリメチルシリル基の全体への影響が少なくなるために、密度が増大し、空孔の減少により酸素溶解度が減少し、透過係数の減少を招くと考えられる。

分子間の相互作用が大きいとき、空孔の移動度が減少し、あるいは空孔形成のエネルギーが大きくなるため、酸素溶解度は減少し、拡散係数が小さくなると予想される。ポリジメチルシロキサンは分子間力が小さく、分子屈曲性(セグメント運動)が大きいので、分子間力の大きいグリセリンやグリコールなどに比べ、高い酸素透過性をもつと考えられる。

(1983年3月30日)

本研究で用いたシリコンオイルの試料はトーレ・シリコン株式会社より提供いただいた。同社今井猛氏に感謝する。

参 考 文 献

- 1) H. W. Wallace et al, Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs, **19**, 80 (1973)
- 2) W. J. Ward III, AICHE J, **16**, 405 (1970)
- 3) H. K. Lonsdale et al, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 1341 (1965)
- 4) P. Stroeve et al, AICHE J, **22**, 1133 (1976)
- 5) E. P. Wesseler, J. Fluorine Chem., **9**, 137 (1977)