

フッロカーボン系モノマーのプラズマ
重合挙動とエタノール分離膜の形成

増岡 登志夫



フロロカーボン系モノマーのプラズマ
重合挙動とエタノール分離膜の形成

1992年10月

増岡 登志夫

目 次

	ページ
第1章 序 論 — プラズマ重合および パーベーパーレーション研究の流れ	1
§ 1-1. プラズマ重合研究の流れ	2
§ 1-2. プラズマ重合膜の生長機構について	5
§ 1-3. プラズマ重合による分離膜研究の流れ	10
§ 1-4. 本論の構成	14
第2章 フロロカーボン系プラズマ重合反応の再現性および 膜生長速度の制御	16
§ 2-1. 四フッ化エチレン系プラズマ重合反応の再現性	17
2-1-1. 研究の背景と目的	17
2-1-2. 実 験	18
2-1-3. 結果と考察	20
§ 2-2. 六フッ化エタン重合系への水素添加による 膜生長速度の増加	30
2-2-1. 研究の背景と目的	30
2-2-2. 実 験	31
2-2-3. 結果と考察	31
第 2 章 の 結 論	40
第3章 極性モノマーの混合による六フッ化エタン重合膜の 疎水性制御とエタノール分離特性	41
§ 3-1. 六フッ化エタン-アリルアミン混合系の 重合挙動	42
3-1-1. 研究の背景と目的	42

3-1-2. 実 験	42
3-1-3. 結果と考察	44
§ 3-2. 六フッ化エタン-アリルアミン系プラズマ重合膜の 分離性能	49
3-2-1. 研究の背景と目的	49
3-2-2. 実 験	50
3-2-3. 結 果 と 考 察	52
第 3 章 の 結 論	58

第4章

パーフロロカーボン系プラズマ重合膜の構造と エタノール分離特性	59
§ 4-1. パーフロロプロパン系プラズマ重合と分離特性 (キャリアーガス添加効果)	60
4-1-1. 研究の背景と目的	60
4-1-2. 実 験	61
4-1-3. 結果と考察	63
§ 4-2. 各種パーフロロカーボン類のプラズマ重合挙動と 分離特性 (モノマー構造の効果)	72
4-2-1. 研究の背景と目的	72
4-2-2. 実 験	72
4-2-3. 結果と考察	73
§ 4-3. パーフロロカーボン系重合膜の非晶質吸収帯と 分離性能 (結晶性重合膜の生成)	81
4-3-1. 研究の背景と目的	81
4-3-2. 実 験	81
4-3-3. 結 果 と 考 察	82
第 4 章 の 結 論	89

第5章	基質膜構造および重合法の改良	91
§ 5-1.	パーフロプロパンプラズマ重合における 四フッ化エチレン添加効果と分離性能 (基質膜構造の改良)	92
5-1-1.	研究の背景と目的	92
5-1-2.	実 験	93
5-1-3.	結 果 と 考 察	93
§ 5-2.	拡散重合による膜形成とエタノール分離性能 (重合方法の改良)	99
5-2-1.	研究の背景と目的	99
5-2-2.	実 験	99
5-2-3.	結 果 と 考 察	101
	第 5 章 の 結 論	108
第6章	研究総括および今後の課題	109
§ 6-1.	研究の総括	110
§ 6-2.	今後の研究課題	116
[引 用 文 献]		118

第1章 序 論 - プラズマ重合および
パーベーパーレーション研究の流れ

§1-1. プラズマ重合研究の流れ

プラズマ(重合)とは

プラズマ重合は、モノマーと呼ばれる有機化合物の低圧蒸気を含む気相のグロー放電を利用した有機高分子薄膜形成法である。グロー放電状態にある気相は、部分的にイオン化されており、高エネルギーの自由電子やイオンなどの荷電化学種、あるいはラジカルや準安定状態にある励起中性化学種も含む、いわゆるプラズマ状態になっている。

物理的には、こうしたプラズマ状態を自由電子密度と電子温度(電子の運動エネルギー)で記述することが一般的である。プラズマ重合に用いられている典型的なプラズマの特性は、電子密度(=イオン密度) $10^8 \sim 10^{12} / \text{cm}^3$ 、電子温度 $1 \sim 10 \text{ eV}$ 程度の範囲にあると言われる。このエネルギーは、有機化合物を形作っている化学結合を開裂させるに十分な大きさである。

ただ、イオン化している部分は気相分子の0.1%以下程度と見積もられており、イオンの平均温度も $\sim 0.04 \text{ eV}$ (約400 K以下)と電子温度よりも2~3桁低く、非平衡な状態になっている。このためグロー放電プラズマは、低温プラズマあるいは非平衡プラズマとも呼ばれる。プラズマ重合膜の形成に直接有機イオンが関与するかどうかについては意見の分れるところであるが、イオン-分子間の反応は非常に高速であり、気相における様々の活性種の生成に関与していることには疑問の余地はない。

プラズマ重合では、こうした高エネルギー自由電子によって開始される複雑な反応の結果として固体(基質)表面に重合膜が形成されるため、通常の高分子のように、モノマー単位が鎖状に連なったような単純な構造ではなく、架橋や分岐、不飽和結合を多く含んだ複雑なネットワーク構造からなっていることが知られている。したがってほとんどの場合、生成した高分子は溶剤に不溶であり、高温でも熔融しない。

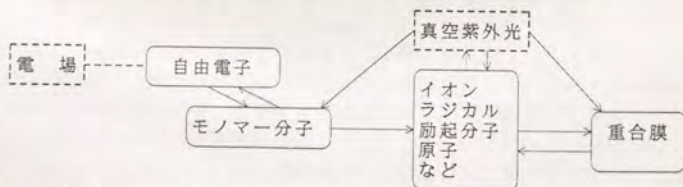


Fig. 1-1-1 低温プラズマの発生と重合膜の生成機構の概要

プラズマ重合研究では、このように複雑な反応系や重合物を対象にしているため、通常の高分子研究においてしばしば用いられている溶液を用いた分析手法はほとんど適用できず、プラズマ物理や表面物理、化学工学など高分子以外の諸分野における物理化学的解析手法も積極的に取り入れられている。また、プラズマ重合膜の応用に関する研究も、本研究で述べる分離膜材料をはじめとして、電気電子、光学、繊維、医療材料など

多数の領域にまたがって展開されている。

本研究で用いられたプラズマ重合装置は、後続の各章(例えば Fig. 2-1-1)で説明されるが、13.56 MHzラジオ(RF)波をプラズマ励起エネルギー源とする容量結合(外部電極)型または誘導結合(コイル)型のガラス製管型反応器に真空排気装置とモノマー蒸気供給系、真空計などを結合したもので研究の進展に伴い次第に改良された。

プラズマ重合には、RFだけでなく、直流からマイクロ波まで様々な周波数の電力が用いられているが、ここでRF波電力を用いたのは、外部コイル(または電極)から電力を印加できるので、膜が電極金属のスパッタによって汚染されることがなく、また反応器の構造が簡単になるため洗浄が容易となり清浄な状態で反応条件を厳密に制御しながら製膜することが可能だからである。

以下ではまず、プラズマ重合研究の歴史について簡単にまとめ、つぎに後続の各章における結論を踏まえながら、本研究の位置付けについて述べる。なお引用文献は、巻末に著者名アルファベット順にまとめた。

初期のプラズマ重合研究

一般に気体の放電状態は、すべてイオン化過程を含んでいるので、プラズマ状態が関与していることになる。放電現象には、高温のアーク放電や常圧下の無声放電、コロナ放電、グロー放電などがあり[von Engel, 1966]、放電に伴う化学反応を研究する放電化学はプラズマ化学の一部を成している。ちなみに、"*Plasma*"という用語は、1930年代初頭に放電によるイオン化気体の研究を行なったLangmuirによってはじめて用いられた[McTaggart, 1967]とされる。

低周波無声放電による化学反応は、19世紀中頃にはすでに研究されており[Andews, 1856; Berthelot, 1868]、以後20世紀初頭にかけてアセチレンなど炭化水素中の放電によって、ワックス状、油状、あるいは非晶質の脆い固体が生成することも報告されていた[de Wilde, 1874; Thenard, 1874; Berthelot 1890]。これが一応、プラズマ重合研究のはじまりであると考えられるが、今日多く用いられているラジオ波などによる高周波放電装置は1930年代以降になって用いられ始めた[McTaggart, 1967]。大多数の化学者にとって、ここまでの放電化学は、空中窒素固定やオゾン発生器、低分子の有機化合物や無機化合物の合成法として、あるいはラジカルや原子などの発生手段などとして知られており、重合物の有用性にはほとんど着目されなかったといつてよい。これは高分子化学も未発達であり、重合物を研究するための適当な分析手段がなかったこと、また応用面でも重要性が認識されなかったためであろう。

ちなみに、Staudingerによる高分子説が発表されたのが1920年頃で、"*Polymerization by electric discharge*"という用語が、最初にプラズマ化学関連の論文タイトルに現れたのは1929年[Mignonac, De Saint-Aunay, 1929]頃と思われる。またプラズマ化学という用語は、現在では衝撃波、熱核融合プラズマあるいは火炎などもプラズマ状態として扱われることがあるので、放電化学と言うより意味が広がる。

1950~60年代になると重合膜の電気絶縁性や誘電性[König, Helwig, 1951;

Pagnia, 1961; Bradley, Hammes, 1963; Stuart, 1963; Bashara, Doyty, 1964; Allam, Stoddard, 1965; Mearns, 1969)や耐食性[Standford, 1964; Williams, 1965; Brick, Knox, 1965; Williams, 1965&1967]などの機能(金属表面コーティング)が着目された。さらに、繊維や膜などの表面の化学改質に応用すること[Michaels, Baddour, Bixler, Choo, 1962; Kassenbeck, 1963; Hollahan, Stafford, Falb, Payne, 1969; Millard, Lee, Pavlath, 1972; Millard, Pavlath, 1972; Pavlath, Slater, 1974]も研究され始め、研究者も著しく増加した[Hollahan, Bell, 1974]。

初期には、単なる高速の自由電子源あるいはそれによって発生する活性化学種源または低分子化合物の合成手段としてのみ認識されていた低温プラズマ化学が、ユニークな構造と機能を持った高分子薄膜の形成法として研究されはじめたのがこの時期であった。

最近のプラズマ重合研究の動向

研究者の増加傾向は現在も継続しており、電気電子材料[Hetzler, Kay, 1978]や複合材料[Inagaki, Yasuda, 1981]、包装材料、光学材料[Hollahan, Wydeven, Johnson, 1974]、医用材料[浅井, 幸坂, 1981; 児玉, 広津, 井島, 前田, 1981; Masuoka, Hirasa, Suda, Ohnishi, 1989]、分離膜など、より広範な分野に拡大を続けている。成膜装置も大規模な工業用装置[Kieser, Neusch, 1984]から小規模実験装置まで市販されており、処理対象物によっても専用の装置が試作されている。また研究の進展に伴って、膜性能だけでなく、成膜過程の制御や再現性、装置依存性、制御パラメータの選択、プラズマ内物質移動、大面積化(スケールアップ)などのプロセス工学的問題[Bell, 1974; Yasuda, Hsu, 1977; Yasuda, Hirotsu, 1978]もクローズアップされてきている。もちろん、こうした問題を解決するために、気相過程やプラズマ状態、重合膜生長機構などに関する基礎研究がますます必要になっていることは言うまでもない。

1970年代からの半導体薄膜技術や真空技術、レーザー、マイクロコンピュータなどの目覚ましい発達は、低温プラズマ化学研究における分析手法にも様々な革新をもたらしてきた。すなわち、X線光電子分光法(XPS)[Yasuda, Marsh, Brandt, Reilley, 1977; Clark 他, 1978, 1975; Everhart, Reilley, 1981; Benerito 他, 1981]や2次イオン質量分析法(SIMS)[Lub, Vroonhoven, Bruninx, Benninghoven, 1989]などの固体表面分析法、あるいは気相化学種の解析手段としてレーザー誘起蛍光法(LIF)やコヒーレント反ストークスラマン分光法(CARS)、赤外レーザー吸収分光法などのレーザー応用分光法[West, 1977]、質量分析法、プラズマ特性(電子あるいはイオンの温度や密度)の測定に有効なプローブ法[Motto-Smith, Langmuir, 1926; Druyvesteyn, 1930; Niinomi, Yanagihara, 1979; Yanagihara, Yasuda, 1982; 雨宮, 1984]、固体高分子の構造解析に用いられ始めている固体高分解能NMR[Dilks, Kaplan, Van Laeken, 1981; Kaplan, Dilks, 1983]、熱分解ガスクロマトグラフィー[Venugopalan, Siounlin, Grenda, 1980]など、分析手法は高度化され、得られる情報も多様になってきた。これらの新しい分析手法によって、重合性プラズマの状態や膜構造などで今まで知りえなかった詳細部分が明らかにされて行くものと思われる。

今後の研究は、気相過程から固相過程までプラズマ重合による成膜素過程を一貫して分析し、膜性能との関連性を総合的に解明する方向に向うものと考えられる。

§1-2. プラズマ重合膜の生長機構について

膜成長の過程 (製膜上の問題点の整理)

プラズマ重合膜のユニークな特性やその応用可能性については、すでに初期の頃から [Goodman, 1960] 指摘されてきた。なかでも非常に薄い重合膜が基質表面を "Pin-hole free" に覆う理由については、当時から不思議に思われていたらしく、Goodmanは重合膜に仮に欠陥が生じて、そこにプラズマが集中して孔を塞いでしまうと想像している。膜の構造には、原料モノマーからの構造も残しているとはいえ、高度に分岐架橋し、不飽和結合やモノマーにはない官能基も多く含まれており [Giegengack, Hinze, 1971; Tibbit, Shen, Bell, 1976]、またかなりの密度で半減期のかなり長い不対電子が残留している [Austin, 1930; Vastola, Wightman, 1964; Stille, Sung, Kooi, 1965; Stille, Rix, 1966; Kronick, Jesch, Bloor, 1969; Westenberg, 1969; Wightman, Johnston, 1969; Morita, Mizutani, Ieda, 1971; Morosoff, Crist, Bangarner, Hsu, Yasuda, 1976]。この不対電子のESRシグナルは、通常は幅広で微細構造もみられないことから、共役不飽和結合中に安定化されているものであると考えられている。

分離膜では、ピンホールや割れなど、膜の欠陥は一般に分離性能の低下につながると考えられるので、プラズマ重合膜のピンホールフリー性は、製膜法としては非常に画期的なものである。しかも架橋の導入は膜の耐溶性や耐熱性を向上させ、様々な官能基の生成は膜構造の広範な制御を比較的容易に実現するものであり、膜分離の対象を拡大するものと期待される。

ところで、非常に平滑なシリコンウエハーを基質にした最近の研究 [Eib, Mittal, Friedrichs, 1980] によると、均一と考えられてきたプラズマ重合膜も生長開始直後は不均一な島状構造をとっていることが明らかになってきた。平滑面上に膜を堆積させると、膜厚が20nm程度まではこうした不均一構造のために、液体との接触角が変化すると報告もある [Hirotsu, 1979]。このような膜生長過程を薄膜時計として8段階過程に模式的にまとめたモデル [Venugopalan, Avni, 1985] では、初期に微粒子状であった重合物は表面に吸着されマイグレーションしながら衝突合体して核に生長 (島構造形成) し、やがて粒子間隙を埋めながら連続的な均一膜になると述べている。ただし、このモデルは金属の熱蒸着膜の生長過程から類推したものであり、有機高分子膜の生長過程を実際に観察したものではないが、非常に示唆に富んでいる。

また一見均一に見える重合膜でも顕微鏡レベルで、すでに不均一な粒状構造の集合体であることもあり [Thompson, Mahan, 1977; Thompson, Smolinsky, 1972]、また反応条件によっては粉末状、油状の重合物が生成する [Kobayashi, Bell, Shen, 1973&1974; 増岡, 1991] ことも知られている。スチレンの重合膜には1~2%の溶剤可溶の低分子量成分が混在している [Thompson, Mayhan, 1977] との研究例もある。

膜の不均一性の原因としては、まず気相における気体流れやプラズマの濃淡分布、

基質形状などの影響が考えられ、これは比較的大きな不均一を生みだす。また気相や固相における化学反応と物質移動のアンバランスから生じるとされる粉末状物や油状物は、もう少しミクロな不均一性を生みだすであろう。分離膜研究の観点からは、これらの不均一性は膜内部の残留応力 [Yasuda, Hirotsu, Olf, 1977; Morinaka, Asano, 1982] や欠陥、経時変化などの原因と考えられるので、取り除くように反応条件を選択する必要がある。

高効率の分離膜をプラズマ重合によって形成するためには、分離に適した化学構造の膜を形成するだけでなく、こうした不均一性の原因を究明して、その影響のできるだけ少ない最適製膜条件を探索することが必要であると考えられる。

プラズマ重合膜の生長過程は、気相や固体表面を含む複雑な化学反応、物質移動過程の複合過程として捉えることができるので、様々な反応条件やモノマーが用いられることもあって、それぞれの系に特有な部分が大きいと考えるのが自然であろう。

プラズマに接する固体近傍には急な電位勾配のあるシース領域が形成されていると考えられている [Bohm, 1949]。膜形成に加わる物質はすべてこのシース領域を通じて輸送されることになり、膜生長過程の全体像は、プラズマバルクと基質近傍のシース領域における化学反応および物質移動、表面反応を関連させて議論すべきであり [Venugopalan, Avni, 1985]、ある特殊な条件下における研究から構成された機構を一般的に当てはまると誤解しないように注意したい。

例えば、基質へのモノマー吸着を律速過程とする固体表面重合モデルは、膜生長速度の基板温度や圧力依存性を説明できたが [Denaro, Owens, Crawshaw, 1968; Westwood, 1971]、吸着力の低い基質では成立ちにいくことになる。また微粒子状重合物が生成する条件では微粒子は明らかに気相から析出しているように観察されており、一般に気相の質量スペクトルには低分子重合体のイオンピークが検出されている [Streitwieser, Ward, 1963; Vasile, Smolinsky, 1977; Niinomi, Yanagihara, 1979]。表面重合だけを考えてはこうした結果を説明できない。

また重合活性種をイオンとする機構は、電極間に直流バイアス電圧を印加すると膜生長速度が増減することを根拠にしているが [Westwood, 1971]、イオンの関与は推定できてもイオン-分子間反応が高速であるので、短寿命イオンがそのまま基質表面まで到達して重合に直接関与するかどうかは確かではない。一方、中性ラジカルを活性種とする機構に対しては [Walker, Barrow, 1954; Walker, Bindley, 1962; Walker, Bindley, Watts, 1962; Schuler, Stockburger, 1959]、プラズマのイオン化度は、通常 10^{-4} ~ 10^{-7} 程度と非常に低いもの考えられているが [Shur, 1974]、典型的な条件である圧力 100 Pa での化学種密度は、 10^{16} cm^{-3} くらいに相当し、モノマーがかなりの流量で供給されてくる流通系の中でイオン-分子間の高速反応が起るので、活性種密度としてはかなり高いとも考えられる。また気相に多く生成するアセチレンなどを重合中間体とする機構には、反応性が低い化学種が気相に残存しているだけとの反論もある [Yasuda, 1979]。

プラズマ重合膜生長機構に関する問題は、概略次のように整理できるのではないかとと思われる。

[1] 重合活性種の問題

重合における活性種は、イオン、ラジカル、あるいは他の中性種？

[2] 重合場所の問題

重合は、気相、基質表面、あるいはこれら両方で起こっているのか？

また気相バルクで検出される化学種と重合の関連性は？

気相と基質表面の間にあるシース領域における反応と物質移動

膜生長の初期過程(粒子-核形成-生長合体)

プラズマ発光による光化学反応の働き

[3] 重合条件の影響

装置構造による重合特性の変化

その他も条件の影響(プラズマ励起エネルギーレベル、モノマー、

共存成分など)

[4] 分析手法

有機重合系の問題点(分析対象のプラズマの攪乱、空間分解能、

膜構造解析手法)

プラズマ重合膜の生長機構は、複雑に影響しあっている反応条件を整理し、有効範囲を考慮しながら理論を組み立てる必要がある。多くの不確定パラメータのために、プラズマ重合は高度に装置依存性であると言われる訳であるが、反応データの蓄積、最近の計算機や数値計算法の発達を考えると、定量モデルを組み立てることは将来的には可能であろうが、現時点では困難と言わざるを得ない。しかし定性的ではあるが、製膜に役立つ知見はいくつか知られている。

[1]については、モノマー反応性にも依存するであろうし、実際のプラズマでは多種の化学種が検出されているので、単一の活性種を考えるのは困難というのが一般的な考え方であろう。そうすると、どのような化学種が関与するかは、反応性や濃度に応じた寄与率のようなものを考えるのが妥当かもしれない。漠然とした経験則にすぎないが、窒素やシリコンは膜内に残留し、酸素やハロゲン元素は失われやすいということが知られている(SIN-Oul則)[安田, 1977; 安田, 奥野, 1981]。このような傾向は、モノマーや生成物分子内における元素の化学結合性、エネルギー状態、気相生成物の反応性の違いに起因するものであろう[Shur, 1974]。

本研究において製膜に用いたパーフロロカーボン系モノマーは、経験則から言うと、重合によって失われやすいフッ素を含んでおり、多くの場合、膜表面のフッ素の存在比は、ポリ四フッ化エチレンの半分程度しかなく、分離性能を向上させるためにこれをいかに増加させるかが重要な研究課題の一つになった。

[2]と[3]については、装置的な観点から関連が深い問題である。粒子状重合物の生成状況の観察や気相の質量スペクトルなどから気相でも重合は進行すると言えるが、これも気相圧力や励起電力、電力周波数、装置構造、プラズマの空間分布によっては基質表面あるいは近傍における重合も併せて考えた方が合理的と思われる。また同じ条件でも基質を置く場所によって膜の生成状態が変化するので、気相と膜構造の関連を調べるには、基質近傍の気相について検討すべきである[Vasile, Smolinsky, 1977]。

そこで本研究では、各種表面分析手法を駆使しながら気相の状態も可能な限りモニターして、用いた反応器ごとの反応挙動を先ず明らかにし、次いで装置自体の改良も

含めて分離膜形成に適した条件を総合的に探索検討した。

また[4]の問題では、重合膜構造を定量的に把握する手段が不足していることが挙げられる。これについては、最近の分析手法の発達によって、かなりの情報が得られるようになってきたが、特に炭化水素系重合膜に関する分析手法の開発が望まれる。

ただし、本研究で作成した含フッ素系重合膜のXPSでは、化学シフトの異なるC_{1s}ピーク成分の解析(デコンボリューション)が可能であり、定量的に膜構造を把握しながら研究を進めることが可能であった。

本研究における膜生長機構の意味

本研究において膜生長機構について考察することの意義は、これまでも述べたように、分離膜に適した化学構造を持つ欠陥の無い膜を形成し、膜分離性能と膜構造の関連性を探求、さらには、多様な構造の膜を十分な堆積速度で形成できるようにすることなどであることはここで改めて強調しておきたい。したがって、厳密な定量的モデルは必要でなく、次に述べるCAP機構を基礎にして、反応条件パラメータとの関連において膜構造や堆積速度、気相の反応状態などを定性的に議論するにとどめている。ここで、現在のところ研究者のがいたっている膜生長イメージについて少し要約してみよう。

安田(1978)は、プラズマ重合の特徴を説明するために、原子重合(Atomic polymerization)の概念を用いた。それはプラズマ重合において実際には多分ありそうもない一つの極端な重合状態を想定しているものであるが、同時にプラズマ重合の新たな可能性も示唆しているのかもしれない。すなわち非常に高入力エネルギー条件におけるプラズマ重合においては、構成原子の完全な再構成によって重合膜が形成されるというの

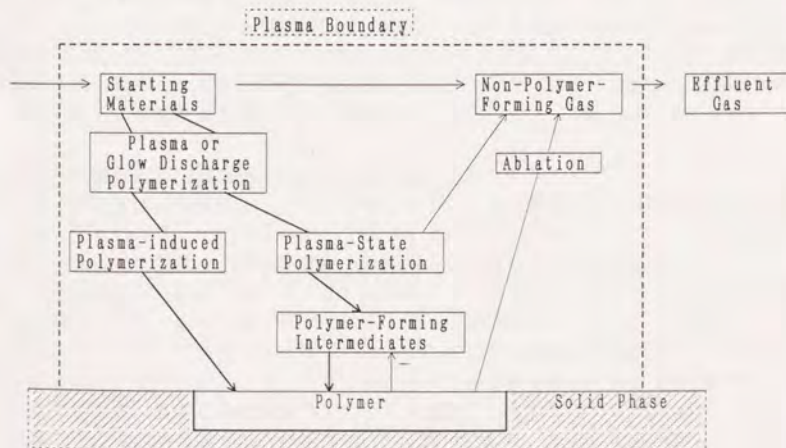


Fig. 1-2-1 CAP機構[Competitive mechanism between Ablation and Polymerization]モデル

である。現実には、それほど高いエネルギーレベルの反応を行なうことは稀であり、ほとんどの条件で、せいぜいフラグメント化した官能基単位にエネルギーレベルに応じた再構成に止まっていると考えられる。

フロロカーボン系モノマーの重合挙動から提案されたCAP機構 [Yasuda, Masuoka, Morosoff, 1977]では、成膜に関与する反応を重合 (Polymerization) とアブレーション (Ablation) に分類整理して、これらの競争過程 (Competitive mechanism) の結果として膜生長が起こっていることを明確に述べている。この機構を模式的に示したのが、Fig. 1-2-1である。

このうち重合反応は、プラズマ状態重合とプラズマ誘起重合に分類されており、前者は主に二重結合など重合可能な構造を持たないモノマー分子の分解によって生成した活性種による重合、後者は重合可能構造による重合であるとした。

CAP機構は、定性的に膜生長現象を理解するものであり、定量的なモデル化には具体的な素過程に踏込んだ研究が必要なことは言うまでもない。しかし膜の生長速度を向上させるためには、重合性の高いモノマーを使用するだけでなく、一旦生成した膜をプラズマの分解反応から防御するのも重要であることを示唆している。

また、この機構はプラズマエッチングの研究からヒントを得ているものと思われるが、エッチング条件下でもわずかに重合は起こっており、処理物表面の汚染原因の一つになっていた。そこでは、重合反応は副反応であり、いかにして抑制するかが研究課題になっていた。

本研究では、CAP機構による予想を基にして、アブレーション (エッチング) を抑制することによる膜生長速度の向上を目指した。この結果、エッチングの原因となっているフッ素系化学種を酸素などの第2成分で捕捉しマスクングすることによって、フロロカーボン類の膜生長速度を飛躍的に高められことが見出された [Masuoka, Yasuda, 1982]。またさらに親水性のアリルアミンなどと混合重合することによって、膜生長速度が高められるとともに、親水性から疎水性まで、今までになく広範囲に膜構造制御が可能であることも見出された [増岡, 溝口, 平佐, 須田, 1987; 増岡, 岩坪, 溝口, 1990]。

モノマー構造あるいは反応条件とプラズマ重合挙動

それでは、分離膜として効率の高いプラズマ重合膜を形成するにはどのようなモノマーを選択して、どのような条件で反応させればよいのであろうか。この場合、分離性能が高いたけでなく、膜生長速度も実用的な程に速くなければならない。

通常の重合反応では、モノマーの二重結合が開始剤ラジカルやイオンの付加によって活性化され、これにモノマーが次々と連鎖的に付加されるような反応様式が典型的であるが、プラズマ重合では、すでに述べたように全く異なる様式で反応が進行する部分があると考えられている。すなわち、もっとも可能性のあるのが活性化-重合-失活を繰返すことによる段階的の生長反応である。また、分解反応も系内に存在するので、反応条件の選択が適切でなければ機能性基が破壊されて、モノマーを選択する意味が失われる場合もでてくるであろう。

本研究の重要な結論の一つは、比較的低いラジオ波電力で重合させるということである。すなわち、複雑な化学反応系ではあるが、低い入力エネルギー条件 (低 W/FM)

値：後述)では、モノマーのプラズマ重合性(膜生長速度)は、分子内に含まれる化学結合の種類や数、解離エネルギーをかなり反映したものと、膜構造にもモノマー特有の構造が残される傾向が認められた[Masuoka, Yasuda, 1981]。本研究においては、エタノール-水混合物からエタノールを選択的に透過濃縮するための分離膜の形成を目指したが、水よりもエタノールと親和性の大きい疎水的な構造(フロロカーボン鎖構造)を残すことが重要であると結論された。

モノマーの反応性に関してはいくつかの分類が行なわれているが、代表的な方法はある一定体積のプラズマ励起に要するモノマー質量流速(FM)当りのエネルギー(W)、すなわち W/FM 値の流速依存性による分類である。 W/FM 値は、この場合反応装置特有の値であるので異なる装置間の比較には用いることはできないが、同型の装置におけるモノマー間のプラズマ励起の容易さを比べる尺度になるものと考えられる。プラズマ励起が膜生長速度と単純に関連するとは思えないが、対応する条件で比較した場合、 W/FM 値の小さいモノマーは膜生長も速いと考えられている。

また本研究では、エッチング生成物と重合物の生成状態を調べることによって、ある反応条件における W/FM 値をCAP機構で言うところの重合と分解のバランスの目安としても用いることができることを示した。すなわち、低 W/FM 値条件とは分解が比較的少ない重合条件と考えることができ、そこでは膜構造に原料モノマーの疎水性構造が比較的保存される傾向にあり、それが分離特性の向上にも役立つことが明かになった。

§1-3. プラズマ重合による分離膜研究の流れ

初期のプラズマ重合分離膜研究

分離膜への応用については、気体分離膜 [Stancell, Spencer(1972)] や逆浸透膜 [Buck, Davar, 1970; Yasuda, Lamaze, 1972; Sano, Shimomura, Sasaki, 1974; Bell, Wydeven, Johnson, 1975] が先駆的な研究として挙げられよう。これらの研究は、当時逆浸透による塩水淡水化のために開発された酢酸セルローズ非対称膜 [Loeb, Sourirajan, 1960] 類似の非対称構造を、プラズマ重合膜を多孔質膜上に堆積させることによって、形成することを目指したもので、実際にかんがりの分離性能を発揮することが証明された。以後、いくつかのグループによって研究が継続され、気体分離や逆浸透膜として実用化されたものも現れている。

ただ現在は、逆浸透や気体分離などの各種工業用分離膜の製造には、原料高分子を適当な溶剤系に溶解してキャストするなど、いわゆる湿式法が多く用いられているようである [Kesting, 1985]。プラズマ重合法は、乾式の製膜方法であり、原料高分子の溶解性や基質膜の形状、特性によって膜形成条件が限られることがなく、膜の取扱も容易であるとされている [Buck, Davar, 1970]。しかも膜構造をモノマーの種類や重合条件によって多様に変化させることができるので、新規な構造の分離膜を形成できる可

能性があり今後の研究に期待されるところが大きい。

プラズマ重合法は、このように非常に広範な自由度を持った製膜法であると考えられるので、本研究の大きな目的の一つである膜構造と分離性能の関係を明らかにするための有力な手段を提供するものであり、膜の分子設計などにも重要な指針を与えることが期待される。

パーバレーション法の歴史

Koberは、コロジオン膜を通して水が蒸発する現象をパーバレーション (P V : Pervaporation)、と呼んだ [Kober, 1917]。しかしこれは今日の液体混合物を対象にした膜分離法という意味とは若干ずれているようである。P V を、液体混合物の分離に最初に適用したのは、Kahlenbergであり、この時にはゴム膜がアルコールと炭化水素の分離に用いられた [Kahlenberg, 1906]。その後、比較的新しいBinning等による研究では、"Liquid permeation" という用語が用いられた [Binning, James, 1958]。彼等による広範な研究 (1958-1962年頃) は、明らかに現在の研究の出発点の一つになっている。 [Hwang, Kammermeyer, 1975]

最初の工業分離プロセスに関する試みが行なわれたのは、1940年代終り頃とされているが、液の一部を蒸発させなければならないためにエネルギーを要すること、膜モジュールをコンパクト化することなどの困難さのため工業化が遅れている [Aptel, Neel, 1983; Rautenbach, Albrecht, 1985]。しかし、新しい膜材料の開発やメンブレンカラムの応用などによるプロセスの改良によって [Hoover, Hwang, 1982; Seok, Kang, Hwang, 1987; Schissel, Orth, 1984] などによって分離性能の向上が図られている。

パーバレーションによるエタノール分離の重要性

P V 法は、液-気相の界面にある分離膜の選択透過性を利用して、液体混合物を分離する膜分離法の一つであり、実際のプロセスでは、分離膜の片側に分離対象の液体混合物を供給しながら、膜透過物 (pervaporate) の蒸気を真空ポンプやキャリアガスによって凝縮器に移送、液化して回収している。工業的にも溶剤の再生や脱水、アゼオトロップ混合物や沸点の接近した液体の分離、熱に弱い物質の分離、果汁濃縮、排水処理などに用いられ始めている [Kucharski, Stelmaszek, 1987; Kubica, Kucharski, Stelmaszek, 1988; McCandless 他, 1974 & 1987; Aptel, Neel, 1983; Mulder, Hendrikman, Hegeman, Smolders, 1983; 浅田, 1987; Cole, Genetelli, 1970; Eustache, Histi, 1981; Westover, Tou, Mark, 1974; Nguyen, Nobe, 1987; Mulder, Kruit, Smolders, 1982; Psaume, Aptel, Aurelle, Mora, Bersillon, 1988]。また近年バイオマス利用アルコール発酵プロセスなど将来大きな需要が予想されるエタノール-水系分離膜の開発に関連して、多くの膜開発研究者の注目を集めている [Mehta, 1982; Neel, Nguyen, Clement, Le Blanc, 1983; Nakao, Saitoh, Asakura, Toda, Kimura, 1987]。

このエタノール-水系 P V 膜の開発目標は二つあり、水との共沸混合物の脱水に用いられる水選択透過膜とアルコール発酵などによる低濃度エタノール水溶液からエタノールを濃縮するエタノール選択透過膜である。水選択透過膜に関しては、各種合成高分子を原料にしたキャスト膜など多数報告されており [Nagy, Borlai, Stelmaszek,

1983; Nagy, Borlai, Stelmaszek, 1980]、高性能な膜を用いた小規模なプラントも一部ですでに工業的に用いられている[Tusel, Bruschke, 1985; 浅田, 1987]。しかし、エタノール選択透過膜に関する報告は比較的少なく、工業的な規模のP/V分離プロセスに用いることができる高性能(高分離係数、高透過速度)の膜は、未だ開発の途上にある[木村, 野村, 1983; Wenzlaff, Boddeker, Hattenbach, 1985; te Hennepe, Bargeman, Mulder, Smolders, 1987]。

パーバレーション透過機構(溶解拡散理論)

P/V透過理論には、純液体の透過を扱う場合とより現実的な多成分系液体混合物を扱うものがあり、溶解拡散理論や自由体積理論 [Rogers, Stannett, Szwarc, 1960; Fujita, Kishimoto, Matsumoto, 1960; Stannett, Yasuda, 1963; Huang, Lin, 1968; Fels, Huang, 1970 & 1971; Huang, Jarvis, 1970; Duda, Vrentas, Ju, Liu, 1982; Fang, Stern, 1975]などとして知られている。いずれの場合も未だ定量的に現象を説明できる段階に達していないものと思われるが、少なくとも膜材料開発における考え方を与えている。実際の観点から両者は、まったく異なったものというよりは相補的な理論であると言える。ここでは、代表的な透過機構であり、本研究における膜開発指針の一つとして用いられた溶解拡散理論の考え方を簡単に紹介する。

均一な高分子膜内における単一成分の透過を考えた場合、液体の膜への溶解-拡散-脱着過程が逐次的に起こる(溶解拡散機構)ことが考えられるが、現実には、このときの膜は液体によって膨潤しており、もはや膜は均一な拡散媒質と見なすことはできず、この点で膨潤の無い気体透過の場合と異なっている。このような系を拡散方程式を用いて記述すると、拡散係数Dは定数ではなく膜内における液体濃度の関数として表わされることになる。また膜への液体の溶解度(S)も同様に濃度依存性となる。

例えば経験的に、Dの濃度(C)依存性を、

$$D(C) = D_0 \cdot \exp(aC) \quad (D_0, a \text{ は定数})$$

なる式によって表わされるとして[Kokes, Long, 1953; Long, Watt, 1956; Richman, Long, 1960; Payer, Long, 1951; Stern, Saxena, 1980; Saxena, Stern, 1982]、拡散方程式を解いた結果(ただしSは一定)[Long, 1965; Li, 1969; Li, Long, 1969]は、実験的に得られた定常状態における膜内部の透過物の濃度分布の特徴をよく再現している[Kim, Kammermeyer, 1970]。しかし、根拠が明確でないD(C)の経験式を用いたり、膜-液界面での熱力学的平衡仮定の妥当性などの問題が指摘されている。ただDやSの濃度依存性をより厳密に考慮した理論[Greenlaw, Prince, Shelden, Thompson, 1977; Brun他, 1974&1985]では、未知の定数が多過ぎてあまり実用的ではない。また現実の分離におけるような多成分透過系では、透過成分間の相互作用などによって、パラメータもさらに増加して複雑になる[Tombalakian, Markarian, 1972; Neogi, 1983]。

しかし溶解拡散機構は、分離係数が膜厚によらないこと[Binning, 1961; Aptel, Cuny, Jozefonvicz, Morel, Neel, 1974]、透過流速が膜の上流圧力にあまり影響されず、下流圧力には影響されること[Binning, 1958; Paul, Ebra-Lima, 1970; Paul, 1973; Kim, Kammermeyer, 1970; Greenlaw, Prince, 1977; Rautenbach, Albrecht, 1980; Peeters, Vanderstraeten, Verhoeye, 1979; Shelden, Thompson, 1978]、膜内の透過物濃度プロファ

イルが理論と定性的に一致することなどの実験的根拠によって支持されている [Aptel, Cuny, Jozefonvicz, Morel, Neel, 1972; Barrer, Barrie, Slater, 1958; Mauze, Stern, 1982; Mulder, Franken, Smolder, 1985; Mulder, Smolder, 1984; Neel, Nguyen, Clement, 1986; Nguyen, 1986]。

現在のところ、膜の開発指針として定性的には有効な分離理論であると考えられ、いくつかの研究において作業仮説として用いられている [Hansen, 1969; Cabasso, Jagur-Grodzinski, Vofsi, 1974; Tealdo, Canepa, Munari, 1981; Cabasso, 1983; Larchet 他, 1984; Ishihara, Matsui, 1987; Nguyen, Le Blanc, Neel, 1985; Niemoller, Scholz, Gots, Ellinghorst, 1988]。本研究においてもこの理論を一つの根拠として、主にフロロカーボンカーボンモノマーを用いた疎水的なプラズマ重合膜の形成条件を検討した。疎水製膜ではエタノールとの相互作用が水に比べ相対的に増大し、膜への溶解度も増加することが予想され、実際、非常に疎水的な構造を持つ重合膜でエタノール分離係数が向上することが本研究によって確認された。

また、多孔性基質膜上に形成されたプラズマ重合膜の厚さが分離係数に影響することが見出された。これは一見溶解拡散理論に反するようであるが、薄膜-多孔性支持膜系に特有な透過機構として、基質表面の微細孔が膜によって微妙に塞がれかかった状態での透過も考慮する必要があるものと結論された。この場合、均質膜を前提とする同理論を単純に適用することはできず、複数の透過機構による寄与を考慮せざるを得ない。

例えば、膜-液界面に疎水性相互作用により形成されるエタノール成分に富んだ境界層が存在しており、この層が塞がれかかった孔を透過するとして説明できる場合見出された。Sourirajan等は、RO膜における水の選択透過を説明するために、膜表面における純水層の存在を想定しているが、疎水性プラズマ重合膜表面では、脂質二分子膜の形成要因として考えられているような疎水性相互作用による富エタノール層の生成も想定できる。この疎水性相互作用は、元来、生体系などの水を含む系における疎水性分子間において特に顕著に見られるものであることが知られていた [Kauzmann, 1959; Nemethy, Scheraga, 1982]。今後、水系混合物分離膜開発のための新たな作業仮説として、さらに検討されるべきものと考えられる。

プラズマ重合によるパーパーレーション用分離膜の形成条件

現在までに知られているプラズマ重合膜以外のPV用エタノール選択透過膜は、シリコーンゴム膜 [木村, 野村, 1983; te Hennep, Bargeman, Mulder, Smolder, 1987] やスチレン-パーフロロアルキル化ポリジメチルシロキサン共重合体膜 [Ishihara, Matsui, 1987]、トリメチルシリルプロピン膜 [Masuda, Tang, Higashimura, 1986; Ishihara, Nagase, Matsui, 1986] など、いずれも疎水性高分子膜であり、成膜性や分離性など実用レベルに近い性能の膜も現れている。

本研究では、各種フロロカーボンモノマーまたはこれらを主成分とする混合系によるプラズマ重合から多様な化学構造を有する分離膜を形成できることを明らかにするとともに、膜の疎水性構造とエタノール分離性能の関連性を明らかにした。

分離膜分野では、逆浸透や気体分離などで、すでに実用レベルの性能を持つプラ

ズマ重合膜が開発されており、膜モジュールとして市販されているものもある。しかしPV用分離膜に関しては、報告が少ない。プラズマ重合ではないが、ポリエチレン均質膜表面を不活性ガスのプラズマによって改質した膜では、エタノール選択透過性は見られなかった[Yanada, Hamaya, 1984]。プラズマ重合膜では、シリコン系重合膜で、本研究におけるフロロカーボン膜よりも分離係数が低いながら、エタノール選択性が見出されている[岡本 等, 1987]。これはフロロカーボン系膜では疎水性がより強いためであると考えられる。実際に疎水性のメチル基の分解を抑制すると、極端に低透過速度ながら分離係数も向上することが知られている[Kashiwagi, Okabe, Okita, 1988]。

さらに本研究では、膜とエタノールの間の疎水性相互作用が重要との知見から、より多孔性の基質膜を用いて分離係数のさらなる向上を認めた。また基質の裏面からモノマーを拡散させながらプラズマ重合する新たな製膜法(拡散プラズマ重合法)を開発し、従来よりも高速に、しかも耐久性の大きい分離膜を形成することが可能であることを見出した。

§1-4. 本論の構成

本研究の関連分野は、高分子や化学工学に加えてプラズマ、表面などの化学や物理など多岐にわたっているが、序論では関連分野における研究の流れの中における本研究の位置付けについて述べた。次章以降ではプラズマ重合によるPV分離膜形成についての研究結果について述べる。

先ず第2章では、フロロカーボン系カーボンのプラズマ重合において特に問題とされる反応再現性を確保するために再現性評価方法の確立について述べた。

次いで第3章では、極性モノマー(アリルアミン)の添加によって極性基と疎水性構造が共存するユニークな構造の分離膜を形成し、そのエタノール分離性能と膜構造の関係を調べた。

さらに、第4章では、キャリアーガスやモノマー構造が膜生長や構造に与える影響を検討して、反応条件による膜構造の制御の可能性、特に膜構造の疎水化について検討を進めるとともに、分離膜性能(エタノール分離性)を安定に調製するために必要な知見もまとめた。また、フロロカーボン系膜の結晶性や基質構造や重合膜-基質複合構造が分離性能に与える影響やプラズマ重合膜によるエタノール分離機構についても考察した。

第5章では、以上の研究成果を踏まえて、基質膜構造の最適化およびプラズマ重合の欠点の一つとされる重合効率の向上を目指して、拡散プラズマ重合法という新規な製膜方法を提案した。

最後に第6章では、研究結果を総括ならびに膜性能のさらなる向上を目指した今後の研究展開についての私見を述べた。

なお Table 1-4-1 には各章の概要をまとめたので参照されたい。

Table 1-4-1. 各章内容のまとめ

章	主 な 課 題	用いた重合系 (モノマー/基質)	備 考
第2章	反応再現性評価手法の 確立	T F E 重合系 /アルミ箔、ガラス NaCl粉末	I R (粉末基質法) X P S (デコンポリューション)
	製膜速度の向上	H F E 重合系 /アルミ箔 NaCl粉末	水素によるエッチング抑制 (CAP機構モデル系) 膜構造制御
第3章	膜疎水性と α_{EtOH} の関係	H F E-AA系 /PS基質	H F E/AA比による膜構造制御 X P S, I Rによる膜構造評価 α_{EtOH} 向上
第4章	アルゴンキャリアーに よる膜疎水性向上 (α_{EtOH} 向上)	P F P-Ar系 /PS基質	α_{EtOH} 向上 基質膜孔径の影響 膜分離機構の検討
	各種パーフロロカーボン モノマーの比較	T F E, P F P P F P P系 /PS基質	反応条件の影響 (W/FM 値) 膜分離機構 (四種の透過機構) 分離性向上指針の検討
	重合膜の結晶性について 検討	P F P系など /PS基質	I Rによる非晶性、結晶性吸収 帯の探索 分離係数と結晶性の関係
第5章	基質膜の改良 (α_{EtOH} の向上)	P F P-T F E系 /PP基質	T F E添加による-CF ₂ -鎖の 増加 基質膜による α_{EtOH} の向上
	拡散重合法 (新規な重合 法)	P F P P系など /PS基質	膜成長速度とモノマー利用率 の向上

第2章 フロロカーボン系プラズマ
重合反応の再現性および
膜生長速度の制御

§2-1. 四フッ化エチレン系プラズマ重合反応の再現性

2-1-1. 研究の背景と目的

プラズマ重合は、既に述べたように、モノマーの種類や反応系圧力、プラズマ励起電力など、いくつかの製膜条件を変化させることによって比較的簡単に構造の異なった多様な重合膜を得ることができるというユニークな特徴がある。しかしプラズマ重合は、非常に装置依存性が強いことしばしば指摘されている。つまり反応条件の中では、装置に関する要因もまた重要な部分を占めているということである。したがって、再現性のある製膜を行なうためには、反応条件の厳密な制御を行った上で、使用する装置ごとに重合挙動を把握することが必要になる。

本節では、まず本研究で分離膜の形成に用いられたものと同型の反応装置について、代表的なフロロカーボンモノマーである四フッ化エチレン (TFE) を用い、赤外吸収スペクトル (IR) や X 線光電子分光法 (XPS) を用いた反応再現性確認手法を確立することを目指した。

初期のプラズマ重合研究は、主に炭化水素系モノマーについて行なわれたが、フッ素系高分子の優れた性質を薄膜の形で利用するためにフロロカーボン系の重合も研究されている。安田等は、フロロカーボン系モノマーの重合挙動との差異について論じているが、その原因はモノマーの分解反応によって生じる化学種の反応性の違いによって説明される [Yasuda, Hsu, 1977; Yasuda, Hsu, Brandt, Reilley, 1978; Morosoff, Yasuda, 1979; Morosoff, Yasuda, Brandt, Reilley, 1979]。

すなわち、炭化水素系プラズマにおける水素を含む化学種は、含フッ素系化学種と異なり、固体表面のエッチング (アブレーション) 作用がほとんど持たないため、複雑なプラズマ反応ネットワークにおいて固体表面の関与を無視できるため、反応結果を説明するためにはモノマーの重合性だけを考慮すればよいことになる。

安田等は、先にモノマーによるプラズマ化の難易度を比較するために W/FM なるパラメータ (W =プラズマ励起電力、 FM =モノマー質量流速) を提案しているが、これは重合に必要な単位モノマー重量当りに供給されるエネルギーに相当するものと考えられる [Yasuda, Hirotsu, 1978]。四フッ化メタンや六フッ化エタンなどは、工業的にはプラズマエッチング用ガスとして重要であるが、反応条件は重合とはかなり異なることに注意すべきである。すなわち、エッチング反応は高 W/FM 条件で行なわれることができる。

本節では、こうしたフロロカーボン系プラズマに特徴を踏まえて、特に反応系内の固体表面の状態が TFE プラズマ重合に与える影響についても考察した。

2-1-2. 実験

反応装置および反応方法

本研究では、Fig. 2-1-1に示したような誘導結合型管状プラズマ反応器(中央部管長20 cm x内径4.5 cm)を用いた。この装置は、Tegal社製の周波数13.56 MHzラジオ波(RF波)電源とマッチング装置の組合せによって、モノマー導入管の上流に取り付けたRFコイル内にプラズマを励起し、モノマー導入管の下流においた基質表面にプラズマ重合薄膜を形成するものである。

モノマーの容積流量は、まず反応器及び排気系配管などを含む装置内容積を測定し、気体を流しながら下流のバルブを閉じた時の圧力上昇速度をBaratron社310BH-10隔膜型圧力計の出力から読取り、理想気体を仮定して算出された。この方法で前もっていくつかの圧力で圧力-容積流量曲線を作成し、実際の反応では、この曲線から所定流量に対応する圧力を求め、Nupro社製SS-4BMW溶接封入型精密調節バルブによって手動でこの圧力に合わせて流量を調節した。圧力が一定値に安定したのを確認した後、RF電源のスイッチを入れ、電源内蔵の電力計によって速やかに所定電力値に合わせ、所定時間反応させた。なおプラズマ状態は、反応器内で発光するため容易に存在を確認できた。

試薬

なおモノマーであるTFEは、Matheson社製のボンベ充填品(1%リモネン混合)をそのまま用いた。基質に用いたアルミ箔は、市販の高純度品(115 x 170 x 厚さ0.007 mm)を所定の大きさ(1x2 cm²)に切ったもので、取扱いが容易のようにカバークラスに巻き付けて反応器内に置いた。アルミ箔基質の重量は、反応前に微量天秤によって秤量されており、反応後の重量との差から重合膜の堆積速度を得た(重量法)ただし膜の比重は1と仮定した。このアルミ箔およびカバークラスは、デシケータ容器内に保存され、後にXPSによる表面分析試料としても用いられた。

膜構造の解析方法

基質表面分析は、Physical Electronics社製548型XPS装置、また重合生成物のIRスペクトルは塩化ナトリウム錠剤法によってPerkin-Elmer社製の分散型分光器を用いて測定した。

IRスペクトル用の塩化ナトリウムは、市販スペクトル級高純度品を粉砕、100メッシュのふるいを通して十分に分散した粉末をスライドガラス上に均一に一定量散布し、これをそのままプラズマに所定時間接触させて、粉末上に膜を堆積させたものである。ただし、粉末は多量の水分を吸着していることがわかったので、これを短時間に乾燥させるために、プラズマ重合に先立ってアルゴンプラズマを粉末に照射した。シリカゲルでは、プラズマ照射すると吸着水の脱離が促進される現象が報告されている[Rao, Nayar, 1972]、この場合もプラズマ照射開始とともに器内圧力が急上昇し水の脱離が起っていると考えられた。アルゴンプラズマによる前処理は、圧力が処理前の値に

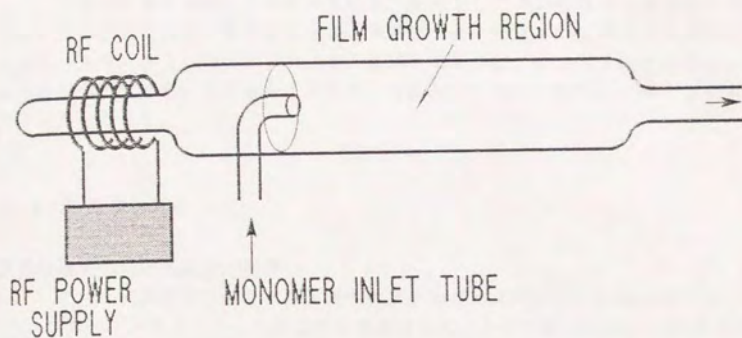


Fig. 2-1-1 管型RFプラズマ重合反応器

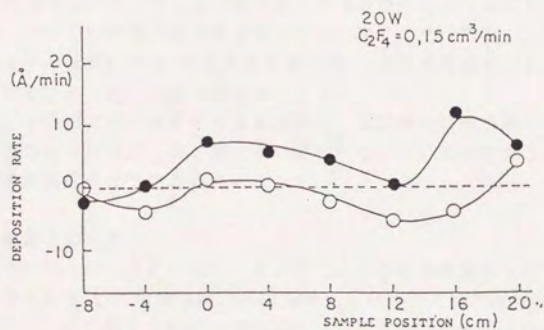


Fig. 2-1-2 反応器を490℃で焼成することによる膜堆積速度分布の変化：
焼成した場合 (○)、焼成しない場合 (●)

戻るまで行なわれた。もちろんこの処理だけでは、若干の-OH吸収以外いかなるIR吸収も見られなかった。

プラズマ重合の後、この粉末を回収、錠剤化してIR吸収スペクトルの測定に用いた。同じ試料で測定を繰り返したが、本法は、高い透過率で高感度に再現性のよいスペクトルを与えることが分かった。また後述するように、プラズマ内化学種の一部と金属塩が反応して特有の吸収を与えるため、間接的にプラズマ状態を比較する手段ともなうことが分かった。

2-1-3. 結果と考察

膜堆積速度への反応器壁の影響

プラズマ重合を行なうと基質表面だけでなく反応器壁なども重合膜で覆われる。フッロカーボン系モノマーの重合では気相にはエッチング能力の高い活性種が多く生成すると考えられるので、プラズマと接する固体表面の状態が重合反応自体にも影響を与えることは十分予想される。

Fig. 2-1-2には、ガラス製反応管を前もって490℃で焼成して管壁に堆積した重合膜を熱分解除去した場合(○)とTFE重合膜を残した場合(●)における管内長さ方向の重合膜の堆積速度分布(アルミ箔基質)を示した。ただし、各データ点は、同じ条件における3回の反応の結果を平均した値を示す。横軸の数字は、モノマー導入管の位置を0として、モノマー流れ下流を+、上流を-とした基質位置を距離で表わした値である。反応ごとに得られた堆積速度は若干ばらつくが、平均すると全体としてかなり明確な傾向がみられた。どちらの場合も分布曲線の形はよく似ており、器壁をTFE重合膜で覆っておくと堆積速度が増加すること、RFコイルに近い点で堆積速度が低くなりエッチングが優勢になる(負の堆積速度)こと、器壁を焼成すると下流でもエッチングが優勢になること、などの傾向がみられた。

490℃の高温では、通常の有機重合膜は、ほぼ完全に熱分解されることは表面分析などから確かめられたが、なぜ重合膜で覆われていない清浄なガラス表面が露出していると膜の堆積速度が低下するのであろうか。

XPSによる基質表面分析

この理由を明らかにするために、XPSによって基質の表面分析を行なった結果がFig. 2-1-3である。この図では、焼成清浄化したガラス反応器を用いてTFEをプラズマ重合し、アルミ箔とともに器壁と同材質であるカバーガラスの表面分析結果を比較した。前述の堆積速度測定からは、ほとんど重合膜が生成していないか、またはエッチングの方が優勢で負の堆積速度が観測された場所においても両基質表面から炭素を含む重合物のピークが明確に検出された。

すなわち、アルミ箔表面における元素比F/Cは、下流ほど減少する傾向が見られるが、ガラス表面では増加するように見える。またアルミ箔上のO/C元素比は、減少していることがわかる。ちなみにシリコンはアルミ箔では検出されなかった。

この結果は、基質の材質によって表面への重合膜生成状態が変化することを示唆していると考えられ非常に興味深い。アルミ箔表面で検出された酸素は、ピークの出現位置からアルミ酸化物などの無機物質からくるものと考えられ、重合膜が非常に薄いために基質の構成元素がXPSによって検出されたものである。もしそうならば、検出されたフッ素も少なくともその一部は、炭素に結合したものでなくフッ化アルミニウムによる可能性がある。したがって、揮発性のフッ化物を生成するガラス表面の元素比F/Cの変化の方が、重合膜堆積速度の傾向を知るには適している。以上の結果は、XPSから求められる単純な元素比では、基質に影響される可能性があり、再現性評価には適当ではないと考えられる。

そこで、重合膜構造をC_{1s}電子ピークの成分解析によってさらに詳しく調べてみた。フッ素など電気陰性度の高い元素が炭素に結合すると、C_{1s}ピークは高束縛エネルギー側に化学シフトすることが多くの化合物における測定から知られている[Siegbahn, et al, 1962; Clark, Feast, Musgrave, Ritchie, 1975]。重合膜に含まれる代表的な6種類の構造とこれらに含まれる炭素のC_{1s}ピーク出現位置[Clark, Shuttleworth; 1978]をまとめたのが、Table 2-1-1である。これらの構造の炭素が混在するプラズマ重合膜では、表中に示した各成分ピークが重畳したC_{1s}ピークが観測される。各成分ピークの面積寄与率を求めること(デコンボリューション)によって、重合膜自体の構造比較、ひいては重合再現性の確認が可能になるものと期待される。

Fig. 2-1-4では、反応器壁を焼成した場合としない場合を同じ条件で各々3回づつ反応したときのXPSによる表面分析結果を、単純な元素比ではなくC_{1s}ピークをデコンボリューションして比較した。その結果、各成分ピークの割合は両者で変らないことがわかった。

Table 2-1-1 X線光電子分光法(XPS)におけるC_{1s}ピークのデコンボリューション解析に用いられた成分ピーク*)

Chemical structure	Binding energy (eV)	Symbole
$-\overset{*}{\text{C}}\text{F}_3$	294.2	●
$-\overset{*}{\text{C}}\text{F}_2-\text{CF}_2-$	292.0	⦿
$-\overset{*}{\text{C}}\text{F}_2-\text{C}-$	290.0	●
$-\overset{*}{\text{C}}\text{F}-\text{C}-$	287.9	◐
$-\overset{*}{\text{C}}-\text{CF}_2-$	286.5	⊖
$-\overset{*}{\text{C}}-\text{C}-$	285.0	○

*) The width at half maximum of each peak was assumed to be fixed by the typical value measured for the highest peaks, i.e. 2 eV.

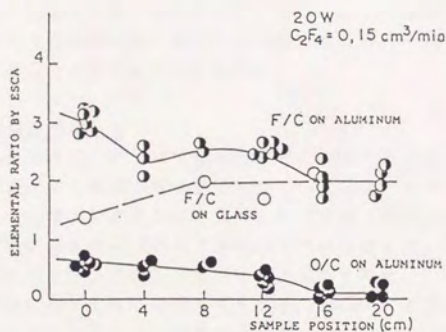


Fig. 2-1-3 四フッ化エチレンプラズマによって処理された様々な基質表面の元素比

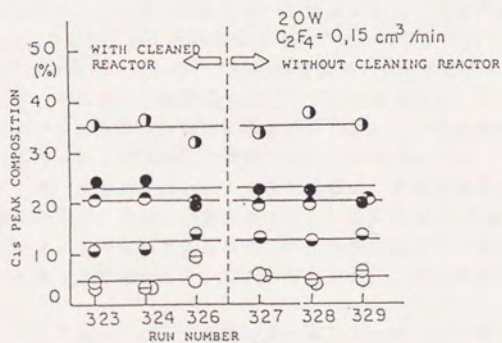


Fig. 2-1-4 X線光電子分光法におけるC_{1s}ピークデコンボリューション解析による
重合再現性評価： 左は反応器を焼成した場合、右はしない場合の繰返し結果

また同条件で反応を繰返しても毎回ほぼ一定の構造の重合膜が生成しており、膜構造に関しては、器壁の状態によらず安定した反応再現性が得られたと結論された。

以上の結果から、重合膜の堆積速度は器壁の表面状態によって変化するものの、重合膜自体の構造には大きな変化は見られず、反応再現性の確認のためには、単純な表面元素比によるよりも膜構造をより直接的に反映すると考えられるC_{1s}ピークのデコンボリューションによる方が適当と考えられた。

重合薄膜の赤外吸収スペクトル

すでに述べたように、プラズマに接触させた塩化ナトリウム粉末を錠剤化することによって、短時間照射でも高感度に重合生成物のIRスペクトルが得られた。

Fig. 2-1-5には、RF電力が10Wと70Wの二種類の条件で反応を繰返したときに得られた同法による吸収スペクトルをいくつか比較した。各電力条件において、錠剤は非常に再現性のよいスペクトルを与えると結論された。

10Wの反応において特に顕著に見られる1240cm⁻¹付近の幅広い吸収は、他のフッ素系高分子の吸収スペクトルとの比較によって、C-F結合の伸縮振動(ν C-F)に帰属された[Hummel, 1966; Bellamy, 1958]。しかし、ポリ四フッ化エチレンのような細かい分裂が見られないことから、プラズマによるランダムなCF結合開裂による中間体を含むプラズマ重合特有の複雑な反応(プラズマ状態重合)がかなり起っているであろう[Yasuda, 1978; Masuoka, Morosoff, Yasuda, 1978; 増岡, 安田, 1980]。

MillerとCarlson [1952]は、SiF₄ガスのIR吸収スペクトルを測定しているときに岩塩の光学窓材と反応してNa₂SiF₆などが生成し、これが妨害吸収を与えることを報告した。また、MillerとWilkins [1952]は740cm⁻¹付近に ν Si-F吸収が現れるとした。彼等の知見から、70W反応において強度が著しく増加する1200~1000 cm⁻¹と800~700 cm⁻¹、及び500 cm⁻¹付近の領域のいくつかの吸収は六フッ化シリコンのナトリウム塩(Na₂SiF₆)などによるSi-F結合の振動によるものと考えられた。このフッ化シリコンは、明らかにガラス管壁のエッチング生成物である。10Wにおけるスペクトルに比べて、フッ化シリコンによる吸収が強く重合膜の吸収が弱いことから、70Wでは重合よりもエッチングがかなり優勢であることが分かった。

ちなみに、エッチング生成物による吸収帯群は、臭化カリウムやフッ化カリウム粉末上でも明瞭に検出されたが、多重反射法で用いるKRS-5結晶を直接プラズマに接触させて同法によって得られたIR吸収スペクトルでは非常に弱かった。またポリエチレン粉末上では検出されなかった。これらの結果も、上述の帰属を支持するものと考えられる。

結論として、IRスペクトルは重合膜の構造よりは、エッチング生成物の吸収から、むしろ重合条件によって変化するプラズマ状態をかなり明瞭に反映しており、これによってプラズマ状態の再現性を調べることができると考えられる。

次に器壁の影響をみるために、焼成しておいた反応器を用いて反応のたびに焼成せずに重合膜を残したまま反応を繰返したときのIRスペクトルの変化を調べた結果をFig. 2-1-6に示した。この図から、1240cm⁻¹の吸収が反応の繰返しとともに増加す

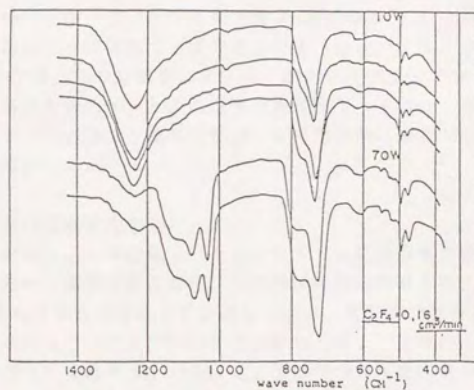


Fig. 2-1-5 塩化ナトリウム (粉末) 基質上に堆積したプラズマ反応生成物の赤外吸収スペクトルによる反応再現性

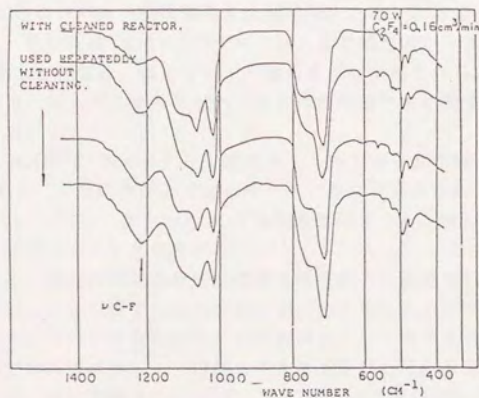


Fig. 2-1-6 塩化ナトリウム (粉末) 基質上に堆積したプラズマ反応生成物の赤外吸収スペクトルにみられる反応器焼成の影響

ることがわかる。前述の膜堆積速度分布の測定においても認められたように、器壁を重合膜が覆っている条件では堆積速度が増加するのは確かなようである。

IR吸収スペクトル測定から気相のフッ化シリコンの濃度がかなり高濃度であることが明らかになったが、XPSでは重合膜中(基質表面)にシリコンが検出されず、フッ化シリコン自体はプラズマ内であまり重合性を持たないと推定される。これは多分、Si-F結合がC-F結合よりも結合エネルギーが大きくプラズマ中で開裂を受けにくいためであろう。器壁を焼成すると膜の堆積速度が低下するのは、多量のフッ化シリコンによって気相のフッ化炭素など重合中間体となる化学種の濃度が相対的に低下するからではないかと推定される。

反応条件による重合膜構造の変化

以上の結果から、IR吸収スペクトルやXPSによる表面分析によって、TFEプラズマ重合反応中の基質表面の変化、反応器壁状態の影響を捉えることができることがわかった。また再現性の確認する手段としては、XPSは重合膜構造、IRスペクトルは反応条件をかなりの感度で反映するものであることが分かった。

この点をさらに確認するために、ここではプラズマ励起電力(W)とモノマー流量(F)を変化させてその影響を比較した。

Fig. 2-1-7には、 F 一定で W を変化させた場合、またFig. 2-1-8には、 W 一定で F を変化させた場合のIRスペクトルを比較した。その結果、これらのスペクトル間には、プラズマ状態の変化の影響を受けて、区別できる程度の差異が認められた。安田等は、モノマーによるプラズマ化の容易さを比較するために W/FM なるパラメータを導入した。このパラメータは管型反応器を用いた時、あるモノマー質量流速 FM において、ある一定の体積(長さ)をプラズマが占める時の W から計算される値として定義された。しかしこの値は、単位モノマー重量当りに供給されるエネルギーとみなすこともできるので、同じモノマーを用いた場合の反応条件を比較するためにも有用であろうと考えられる。

そこで、 W/FM パラメータとIRスペクトルの関連性を調べるために、Fig. 2-1-7およびFig. 2-1-8における反応条件とそれから算出された W/FM 値をTable 2-1-2にまとめた。IRスペクトルと W/FM 値を比較すると、値が近い条件では、非常に似たスペクトルを与えることがわかる。

またさらに、重合膜構造の反応条件依存性を調べた結果をFig. 2-1-9に示した。なおこの分析は、コイル下流16cmの位置においたアルミ箔上に堆積した膜のXPSにおける C_{1s} ピークについて行なわれた。この図から、 F 一定で W を増加させると、30~60Wの範囲でのみ各成分ピークの割合が大きく変動していることがわかる。言い換えると、複数のフッ素に置換された $-CF_3$ や $-CF_2-$ の炭素が減少し、フッ素が1個もしくは全く結合していない分岐架橋構造の炭素が増加しており、この電力範囲外では反応条件依存性はあまり見られない。

IR吸収スペクトルとXPSによる表面分析のいずれも、直接あるいは間接に反応再現性の評価手段として使用できることは、以上の結果から明らかである。しかし、IRスペクトルは、反応時間中に基質表面に生成した物質全体の吸収スペクトルを与え、

Table 2-1-2 Fig. 2-1-7 および Fig. 2-1-8 における反応条件とそれから求められた W/FM 値

Pressure [μ mHg]	F [STD-cm ³ /min]	W [W]	$W/FM^{a)}$ [J/kg x 10 ⁰]
25	0.15	10	0.86
25	0.15	20	1.79
25	0.15	30	2.59
25	0.15	40	3.46
25	0.15	70	6.05
25	0.15	100	8.64
20	0.10	70	9.38
25	0.15	70	6.05
35.5	0.27	70	3.47
52.3	0.51	70	1.84
71.2	0.86	70	1.09

a) FM : Mass flow rate of TFE monomer gas, M : Molecular weight of TFE.

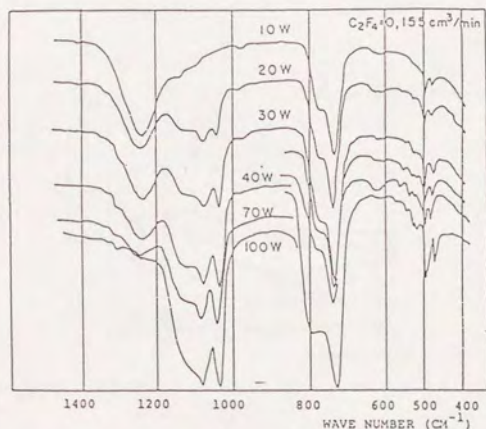


Fig. 2-1-7 塩化ナトリウム基質上に堆積した TFE プラズマ反応生成物の赤外吸収スペクトルの変化: 流量 (FM) 一定で励起電力 (W) を変化した時

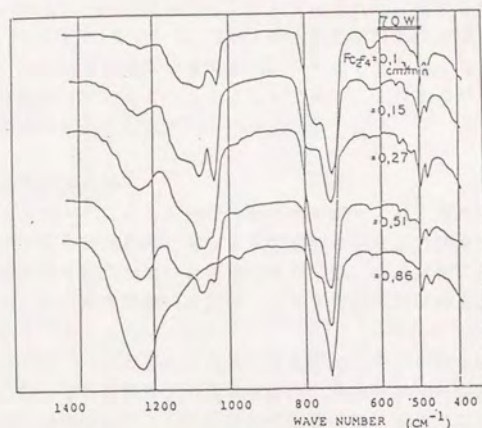


Fig. 2-1-8 塩化ナトリウム基質上に堆積したTFEプラズマ反応生成物の赤外吸収スペクトルの変化：電力(W)一定で流量(FM)を変化させた時

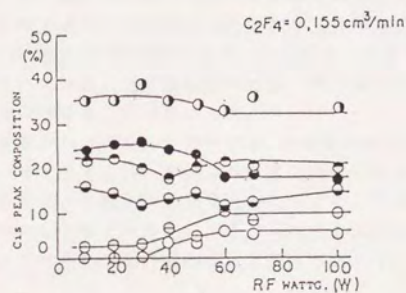


Fig. 2-1-9 アルミ箔基質(コイル下流16cm)上に堆積したTFE重合膜構造の反応条件依存性：XPSにおけるC_{1s}ピークのエンベロップメント解析に用いた成分ピークはTable 2-1-1を参照。

XPSは深さ1 nm程度までの表面原子のみから放出された光電子を測定しているので、[Clark, Feast, Musgrave, Ritchie, 1975] 得られた情報の意味は異なっている。すなわち、IRスペクトルは反応時間中情報をいわば積分した結果であり、XPSは反応終了時点での情報を表わしていると考えることができる。これらの手法を再現性の評価に用いる際には、両方の結果に注意を払うべきであろう。

反応開始初期の系内圧力変動

不活性ガスプラズマによる前処理や長時間排気によって系内の水分を十分除去しておくと、プラズマ重合開始初期における水の脱離による圧力変動は無視できるレベルであった。この前処理を行なわないと極端な場合には、全く表面に重合膜が堆積しなくなることもあった。この水の脱離の有無は、プラズマ発光の観察などから容易に確認することができる。

安田等は、プラズマを励起した直後に反応器内の圧力が励起前の圧力より増減し、反応中は、ほぼこの一定値を保持する現象を炭化水素系モノマーの反応性に関連して報告している。彼等の観察はもちろん水分脱離の影響の無い場合であると考えられるので、気相反応によるものであるのは明らかである。彼等が特に注目したのは、モノマーの分解によって気相で生成する水素量との関連であった。

T F Eプラズマの場合の初期圧力変動を示したのが、Fig. 2-1-10で、流量 F 一定で電力 W を変化させた時にプラズマ励起直後にみられる圧力変動を比較しており、低い W (低 W/FM) では、反応開始直後に系内圧力は減少することがわかる。また40 ~ 50 Wの範囲ではこの変化はほとんど変化がみられなくなり、より高い W (高 W/FM) では初期に逆に圧力は増加した。

このような現象は、低電力条件では重合反応が分解反応を上まわるために気相化学種濃度が減少し、高電力条件では分解が盛んであり、分解生成物によって圧力が増加するとして説明できる。重合-分解反応のバランス状態は、IRスペクトルの変化にも定性的であるが反映されていたことは既に述べたが、反応開始時の圧力変動からも比較的簡単に推定することができることがわかった。

またこの圧力変動が小さくなる中間的な W/FM 値条件では、重合と分解反応が微妙にバランスしていると考えられ、膜構造がここで比較的大きく変動する理由も説明できる。つまりこの範囲で、比較的単純な重合からモノマーや膜の分解再活性化も含む複雑な膜生長機構に交代してゆくと考えられる。再現性のよい製膜を実現するという観点からは、この範囲における反応条件制御は特に重要であろう。

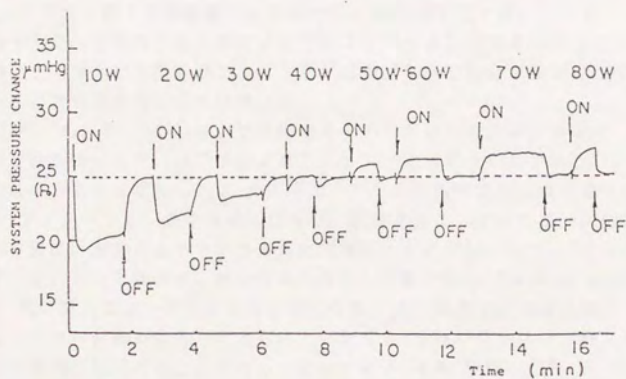


Fig. 2-1-10 TFEプラズマ重合開始初期における圧力変動： 流量一定でRF電力を変化させて、RFの ON-OFF を繰り返した。

§2-2. 六フッ化エタン重合系への水素添加による膜生長速度の増加

2-2-1. 研究の背景と目的

T F Eはラジカル重合も可能な二重結合を含むが、本節でとりあげる六フッ化エタン(H F E)のような反応性構造を含まないモノマーでも重合できるのがプラズマ重合である。H F Eに限らず飽和系フロロカーボン類のプラズマは、より多くのフッ素原子を一分子当たりを含むため工業的にはプラズマエッチング用ガスとして利用されている。実際、ここで用いた反応器でもH F E単独でプラズマ重合すると、どのような条件でもほとんど重合物は検出されなかった。

しかし Kay 等 [1977]は、効率的なエッチング条件を探索する途上、詳しい機構は明らかではなかったが、四フッ化メタンプラズマに水素を添加することによって、重合物が生成することを見出した。安田等は、プラズマ重合膜の生長現象を説明するために重合-アブレーション競争機構(CAP)機構を提案していたが、同機構によれば Kay 等の結果は、水素によってフッ素系化学種によるアブレーション(エッチング)が抑制されて、隠れていた重合反応が表に出たものと解釈される[Masuoka, Yasuda, Morosoff, 1978]。言い換えると、プラズマ励起電力やモノマー流量などの反応条件を調節することによってのみ制御できると考えられていた重合-分解バランスが、第二成分の添加によっても制御可能であることを示したものである[増岡, 安田, 1980; Masuoka, Yasuda, 1982]。

前節では、四フッ化エチレンをとりあげて、フロロカーボン系モノマーの複雑なプラズマ重合挙動と製膜再現性およびこれを向上させるために考慮すべき諸条件について考察した。その中で膜の化学構造についてもXPSやIR吸収スペクトルによって調べたが、反応条件を変化させても構造が変化する範囲は期待したほど広くないことが明らかになった。可能な限りバラエティに富んだ化学構造を持つフッ素系高分子膜を作成することによって、膜の構造と分離性能の関連性を明らかにするという本研究の最終目的を達成するためには、T F E単独重合系は十分ではない。しかし、H F E系プラズマ重合では、水素が加わることによって、膜構造の多様性もさらに広がることが期待される。

2-2-2. 実験

反応に用いたガラス製管型反応器およびプラズマ励起に用いたラジオ波(13.56 MHz)電源は、前節で用いたものと同じであるので説明を省略する。

HFEガスおよび水素は、ボンベ充填品をMatheson社より購入し、そのまま用いた。各成分ガスの流量は、前節で述べた方法で測定された。ただし、混合比(HFE/H₂)を確認するために、反応開始前にその都度、全ガス流量を測定した。また、HFE/H₂比を変化させる際、HFEの流量を0.94 STP-cm³/min一定として、そこにH₂を添加するようにした。したがって、系内圧力はHFE/H₂とともに増加していった。

基質としては、前節で用いたアルミ箔と塩化ナトリウム粉末を用いた。所定時間プラズマ照射した基質は、堆積速度の測定やX線光電子分光法(XPS)、赤外線(IR)吸収スペクトルのための試料として用いられた。なお、これらの分光装置も前節と同じものを用いた。

製膜では、空气中490℃にて高温焼成して清浄化した反応器を用いて、前節同様アルゴンプラズマにて前処理後、所定の流量比にHFEと水素の流量を調節してからプラズマを励起し所定時間反応させた。反応後は基質を手早く取り出し、プラスチック容器内に保存、直ちに後続の測定に供した。

2-2-3. 結果と考察

堆積速度への影響

水素ガスをHFEプラズマに添加すると、低い励起電力における反応では、反応器中のプラズマ領域が著しく下流まで拡大する現象が目視によっても明瞭に観察される。水素ガスが比較的少量でも効果があり、また水素によって系内の全圧は増加しているので、通常であればプラズマ領域が縮小するのが一般的である。したがって、これは単に気体の線流速が増加したことによるのではないと考えられる。

安田等は、炭化水素系モノマーによる反応性の違いを比較するために、管型反応器中においてプラズマ領域がある一定の長さ(フルグロー状態)に拡大するために要する励起電力(W)をその時のモノマーの質量流量(FM)で割った値、 W/FM を流量に対してプロットすると、モノマー分子の化学構造によって三グループに分類されることを報告している[Yasuda, Hirotsu, 1978]。 W/FM 値の流量依存性をもっとも大きかったのは、飽和炭化水素類、次いで二重結合を含む化合物群、さらに芳香族化合物や三重結合を含む化合物などではほとんど依存性がみられなかった。これはモノマー分子のイオン化傾向あるいは化学結合エネルギーによるプラズマ内での反応性の差を反映したものと解釈される。

パーフロロカーボン系モノマーにおいても炭化水素類と同様の傾向を示すものと見られ[Yasuda, Hsu, Brandt, Reilley, 1978]、前述のプラズマ領域拡大効果は気相反応に水素が積極的に関与して、反応性の高い、そして多分不飽和結合を含む反応中間体の生成を促進しているものと考えられる[Truesdale, Smolinsky, 1979]。したがって、この

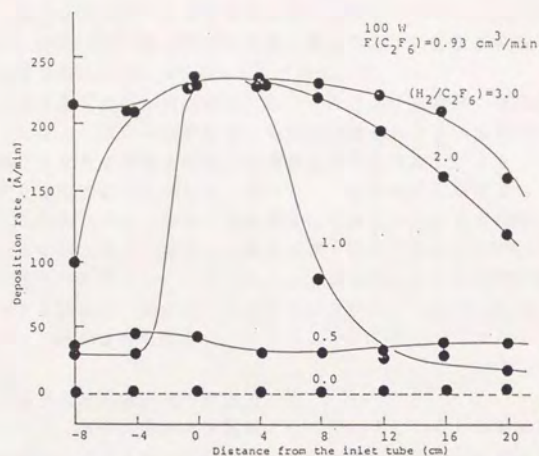


Fig. 2-2-1 六フッ化エタン-水素混合系プラズマ重合膜の反応器内における堆積速度分布 (プラズマ励起 RF 電力=100 W)

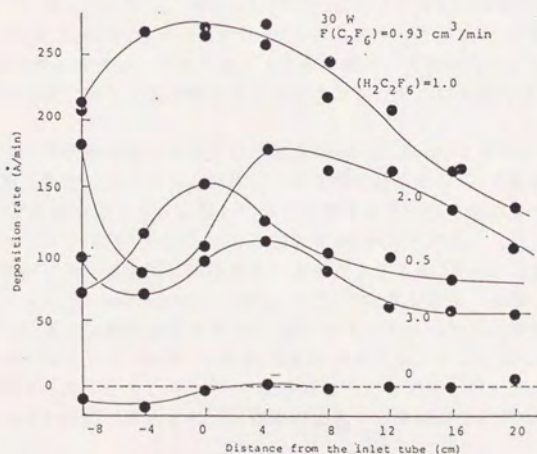


Fig. 2-2-2 六フッ化エタン-水素混合系プラズマ重合膜の反応器内における堆積速度分布 (プラズマ励起 RF 電力=30 W)

場合は上述のようなモノマー構造による相関は、見掛け上は成り立たないが、中間体の構造に関しては成り立つであろう。

Fig. 2-2-1 および Fig. 2-2-2 には、それぞれ 100W と 30W における H_2/HFE 比による反応管長さ方向における重合膜の堆積速度分布 (アルミ箔基質上) の変化をプロットした。横軸には、モノマー導入管位置を 0 とする基質の位置を気体流れの下流方向を +、上流方向を - とし、cm 単位で表わした。

いずれの電力条件でも水素を添加しないときには、重合膜の堆積速度はは無視できる程度であったが、100W 条件における分布曲線を見ると、水素を少量 (流量比 $H_2/HFE=0.5$) 加えたときには管内全体で堆積速度が若干増加し、さらに加えてゆくとモノマー導入管付近で先ず著しく増加し、次いでこれが全体に広がっていった。

一方、30W 条件では、やはり堆積速度の増加がみられるものの、一貫して導入管付近で増加が比較的大きく、さらに大量に水素を添加すると (流量比 $H_2/HFE \geq 2.0$)、逆に全体的に速度が低下した。このように、水素添加とともに堆積速度が最大値を示した後再び低下する現象は、図中には示されていないが、RF コイル内など他の部分で重合が活発になったためかもしれない。

プラズマ重合生成物の赤外吸収スペクトル

前節において、NaCl 微粉末を基質として用いると、TFE 重合膜とともにプラズマと器壁の反応によって生成したフッ化シリコン種が粒子表面にトラップされ Na 塩を形成することを述べた。これらの生成物は、HFE- H_2 混合系のプラズマ重合でも検出できた。

Fig. 2-2-3 と Fig. 2-2-4 には、NaCl 表面に堆積した生成物の IR 吸収スペクトルを反応条件 (流量、励起電力、 H_2/HFE 比) とともに示した。ただし、図中 3000 cm^{-1} 付近の $\nu\text{C-H}$ 吸収帯の強度は、5 倍あるいは 2 倍に拡大して表示した。また Fig. 2-2-4 には、比較のために同じ方法で測定されたメタンプラズマ重合物のスペクトルを点線で表示した。

まず 100W の高い電力で反応した場合 (Fig. 2-2-3) をみると、前節 TFE プラズマ重合で得られたスペクトルと同様に、重合膜の幅広い $\nu\text{C-F}$ 吸収 (1240 cm^{-1} 付近) やエッチング生成物による Na_2SiF_6 などに関連すると考えられる吸収帯グループ ($1200 \sim 1000\text{ cm}^{-1}$ および $800 \sim 700\text{ cm}^{-1}$ の波数領域) がみられる。しかし、 H_2/HFE 比が 2 以上の反応では、重合物に取込まれた水素による $\nu\text{C-H}$ 吸収 (2900 cm^{-1} 付近) も明確に現れており [Brown, Morgan, 1965]、 $\nu\text{C-F}$ 吸収もかなり変形している。

H_2/HFE 比が 3 のときにみられる 1400 cm^{-1} を挟む 2 本の吸収は炭化水素類や炭化水素系プラズマ重合膜 (Fig. 2-2-4 参照) などにみられるメチレン基 ($-\text{CH}_2-$) の変角振動であると考えられ、このとき $\nu\text{C-F}$ 吸収がほとんど消失していることから、多量の水素が重合膜に化学的に取込まれて、膜内の結合フッ素が非常に減少していることを示している。

一方、Fig. 2-2-4 に示した 30W における反応生成物スペクトルでは、HFE 単独 (H_2/HFE 比 = 0) でも、 1240 cm^{-1} の吸収が現れており、若干の重合物生成が認められる。また H_2/HFE 比 = 1 におけるスペクトルでは、 $1200 \sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 領域の吸収が

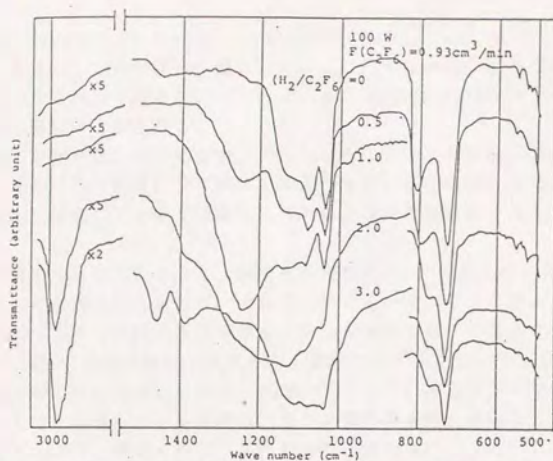


Fig. 2-2-3 塩化ナトリウム (粉末) 基質上に堆積した六フッ化エタン-水素混合系プラズマ重合生成物の赤外吸収スペクトル (プラズマ励起 RF 電力=100 W)

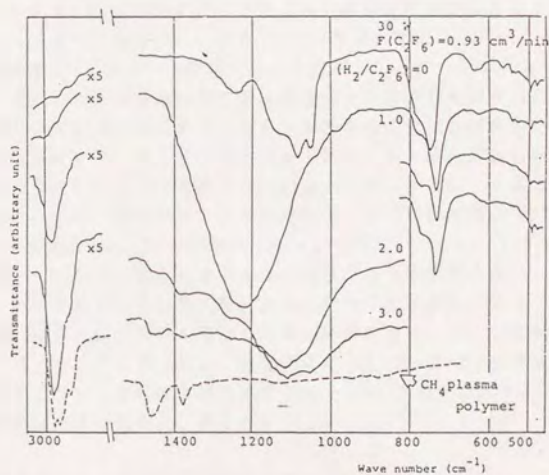


Fig. 2-2-4 塩化ナトリウム (粉末) 基質上に堆積した六フッ化エタン-水素混合系プラズマ重合生成物の赤外吸収スペクトル (プラズマ励起 RF 電力=30 W)

ほとんどみられなくなり、 $800\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 領域の吸収強度もかなり減少しているの、プラズマによるエッチングが著しく減少していることがわかる。さらに水素を添加 (H_2/HFE 比 ≥ 2) すると、やはり 2900 cm^{-1} 付近の $\nu\text{C-H}$ 吸収や 1400 cm^{-1} を挟む 2 本のメチレン基変角振動吸収もみられる。

いずれの条件でも、大量に水素を加えたときに生成する膜は、黄色から褐色に着色しており、折曲げると容易にひび割れするような脆い膜であり、かなり水素を取込んでいるとはいえ、過度にフッ素が脱離したため多くの不飽和結合を含んでいると推定された。

以上の結果をまとめてみると、水素を少量添加 (H_2/HFE 比 < 2) した系では重合膜内にほとんど水素は取込まれず、大量に添加するとランダムに取込まれ始め、ついにはメチレン基のように複数の水素で置換された炭素がかなりの割合で含まれるようになる。また $\nu\text{C-F}$ 吸収の幅広い形状から、前述の TFE プラズマ重合物に類似の架橋や分岐を多く含んだ化学構造と推定された。さらに、基質表面の生成物から、モノマーの分解によって生成したフッ素種は、ガラス管壁や水素と反応してフッ化シリコンやフッ化水素となって、気相で安定化されたものと考えられる。

プラズマ重合膜の XPS 表面分析

水素を添加することによって膜構造がどのように変化するかを知るために、アルミ箔基質表面に堆積した重合膜を XPS によって分析した。フロロカーボン系高分子の XPS における C_{1s} 電子ピークは、TFE 単独の場合と少し異なるかもしれないが、概略は前節 Table 2-1-1 に既に示された 6 種の構造の炭素からくるピークが重畳したのになるとしてよいであろう。HFE-水素系重合膜の C_{1s} ピークを、やはり各成分ピークを半値幅 2 eV のガウス曲線であると仮定して、デコンボリューションすることによって、全 C_{1s} ピーク面積に対する各成分ピークの寄与率を求めた。これは、そのまま重合膜に含まれる炭素の何パーセントが表中の各構造の炭素かを表わす値である。

分析には、モノマー導入管から 16 cm 下流でアルミ箔基質上に堆積した試料を用いた。この結果を Fig. 2-2-5 および Fig. 2-2-6 に示す。少量の水素を添加すると、両電力条件ともに、膜中のフッ素が直接結合していない炭素 ($\equiv\text{C}^*-\text{CF}_2$, $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ など) の割合は低下し、フッ素が多く結合した炭素 ($-\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2$ など) の割合は増加している。しかし、さらに水素を加えると、フッ素が多く結合した炭素は最大値を示した後、多分水素が膜中に多く取込まれたために再び減少、一方フッ素が結合していない炭素はしばらく低いレベルを保った後、急速に増加した。低電力条件 (Fig. 2-2-6) では、 H_2/HFE 比が 1 以上、高電力条件 (Fig. 2-2-5) では 2 以上で、このような傾向が明瞭であり、前述の IR スペクトルで $\nu\text{C-H}$ 吸収やメチレン基の変角振動の強度が増加する条件や傾向と一致した。

XPS による管内長さ方向の膜構造変化の解析

水素を反応系に添加したことによって起こるもう一つの興味ある現象は、プラズマ領域が拡大することである。実験に用いられた 30 W 励起条件下では、HFE プラズマのグロー領域は、反応器の半ばまでしか広がらなかったが、少量の水素を加えると

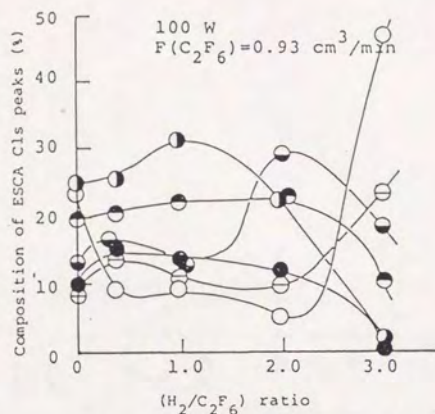


Fig. 2-2-5 六フッ化エタン-水素混合系プラズマ重合膜構造の H_2/HFE 比依存性: XPSにおける C_{1s} ピークのコラボレーションによる
 (プラズマ励起RF電力=100W、なお図中の記号はTable 2-1-1に対応)

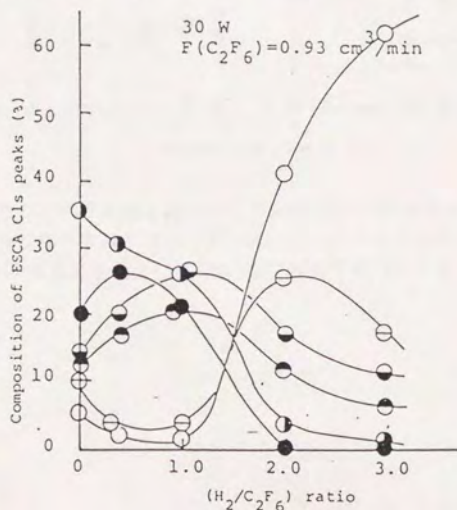


Fig. 2-2-6 六フッ化エタン-水素混合系プラズマ重合膜構造の H_2/HFE 比依存性: XPSにおける C_{1s} ピークのコラボレーションによる
 (プラズマ励起RF電力=30W、図中の記号はTable 2-1-1に対応)

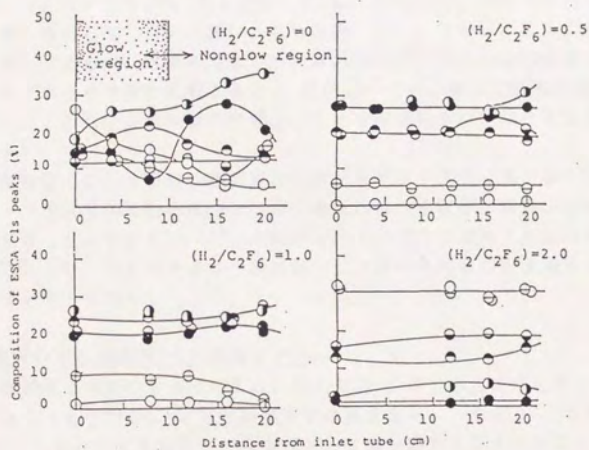


Fig. 2-2-7 各 H_2/HFE 比における六フッ化エタン-水素混合系プラズマ重合膜構造の堆積位置による変化: XPSの C_{1s} ピークデコンボリューションによる (プラズマ励起RF電力=30W、図中の記号はTable 2-1-1に対応)

(H_2/HFE 比=0.5)反応器全体に広がることが観察された。

一般に反応器の内部では、基質を置く場所によって堆積速度だけでなく膜構造も変化すると考えられる。膜構造の分布を調べた例はあまり報告されていないが、分離膜のように、かなり大きな面積にわたって均一な膜を形成するためには重要である。管内長さ方向に沿った膜構造の変化の様子をXPSにおける C_{1s} ピークのデコンボリューションによって調べてみた結果をFig. 2-2-7に示した。

HFEプラズマ(H_2/HFE 比=0)では、図中に示されたグロー-非グロー領域の境界を挟んで膜構造分布に急激な変化が見られ、特にグロー内部で生成した膜には複数のフッ素で置換された炭素が比較的多く含まれていることがわかった。

一方、 H_2/HFE 比が0.5あるいは1.0では、長さ方向に膜構造がみごとに均一化され、フッ素と結合していない炭素がかなり減少した。しかし、さらに水素を加えると膜構造は均一であるが、水素が結合した炭素の割合が、管内全体で急激に増加し、また前節のTFE単独重合膜と比較すると、 $-CF_3$ や $-CF_2-$ 構造の炭素の割合が全般に低くなった。これはフッ素脱離の影響とともに水素が膜中にかなり取込まれているからであろう。

工業用装置では、大面積の基質表面に均一な厚さや構造の重合膜を形成するために、モノマーの導入管や真空排気口の位置、電極の形状や配置、基質の回転機構などに、様々な工夫が凝らされている。以上の結果は、共存ガスによっても膜構造の均一化を実現できることを示したものであり、分離膜など比較的大面積の均質膜を形成する場合に有用であると考えられる。

HFE-水素系の重合機構(CAP機構モデル)

HFEの重合が進行するためには、新たなC-C結合の生成が必要であり、このためには少なくとも一つのC-F結合の開裂が必要である。つまりC-C結合の開裂によって別のC-C結合ができたとしても全体として重合鎖を生長させたことにはならないからである。言い換えると、HFE分子からフッ素が飛び出さなければ重合膜は生長しない。しかし一方、フッ素原子やフッ素イオンなどの化学種は、エッチングなどに利用されるように非常に化学的に活性であって、これを減少させなければまた重合は進行しても、アブレーションが大きくなって膜は生長しないことになる。こうした状況で水素を添加することの意義は、活性なフッ素を捕捉しフッ化水素など結合エネルギー的に安定な分子に転換することによってプラズマ内で不活性化してしまうことである。したがって、HFEのプラズマ重合速度は、

[A] RF波エネルギーに依存するCF結合の開裂速度と

[B] 気相のフッ素除去速度、

の二つの要因によって左右されていると考えられる。

本研究では、混合気体系であるので W/FM 値を考える場合、TFE単成分系プラズマと異なり、混合気体の供給質量当りの入力エネルギーを表わすパラメータである $W/\Sigma(FM)$ 値 [W =プラズマ励起エネルギー、 $\Sigma(FM)$ =全質量流量]を用いる必要がある。ここでは水素を添加した分だけ全気体流量は増加しており、HFE-水素混合系での $W/\Sigma(FM)$ 値は、水素添加とともに変化することになる。

ただ水素分子は軽いので $\Sigma(FM)$ 値には大きな影響はないとすると、30Wの低電力条件では、単純に $W/\Sigma(FM)$ は減少するとみてよいであろう。すなわち、水素の効果は、[A]を減少させるはずであるが、水素によるフッ素捕捉作用は、[B]を著しく増加させることになると考えられ、このため正味の重合速度は非常に増加したと考えられる。また、 H_2/HFE 比が2以上になると $\Sigma(FM)$ の増加の影響は無視できず、入力エネルギー不足によって[A]が低下することは避けられず逆に重合速度低下が起こったと考えられる。

100Wの高電力条件では、エネルギー入力は十分で水素による $W/\Sigma(FM)$ 値低下は、水素によるフッ素捕捉効果によって十分補償されて、重合速度は反応器全体にわたって著しく加速されることになったと考えられる。

TFEのようにモノマーが二重結合を含んでいるときは、フッ素脱離なしでも重合が進行するが、このような反応は低励起電力条件下でしか、有力となりえないであろう。それは、高エネルギー電子の存在するプラズマ内部では、フッ素脱離の可能性を完全に除外することはできないからである。したがってプラズマ重合においては、TFEでもHFEでも、生成する高分子膜構造は多少とも似たものにならざるを得ないと考えられ、実際ここで得られた結果はこの予想を裏付けている。

結論として、HFE-水素混合系における重合膜生長機構は、主に励起活性種間の反応による段階的生長機構で、連鎖機構による生長は重要ではないと考えられる。

第2章の結論

フッロカーボン系モノマーのプラズマ重合挙動は、炭化水素系モノマーの場合とは、一般にかなり異なり、反応の再現性も低いと言われていた。本章では、再現性評価の手段として、各種の反応条件で基質表面の反応生成物をIR吸収スペクトルやXPSによって分析・比較し、以下の結論を得た。

アルカリ金属塩粉末の基質を用いた場合、TFEおよびHFEプラズマ重合物のIRスペクトルには重合膜の吸収とともに反応器壁(ガラス)のエッチング生成物(フッ化シリコン)から生成したフッ化シリコン塩の吸収が検出され、反応条件(W/FM 値)による気相状態の変化を間接的に知ることができた。また、反応の再現性が低い原因の一つが反応器壁の状態や吸着物などによる気相組成の変動(エッチング生成物など)によることがわかった。

XPSでは、重合膜と他の反応生成物を区別するために、単なる元素比よりは、 C_{1s} ピークの化学シフトを利用したデコンボリューション解析が有効である。

重合開始時の反応系圧力変化は気相の分解-重合反応バランスの目安となる。

したがって、XPSやIRスペクトルなどの分析手段が、反応の再現性評価に有効であり、分離膜形成を再現性よく行なうために役立つと結論された。

また、HFEプラズマは、プラズマエッチングにも用いられており実用的な速度でプラズマ重合膜を形成することは不可能と考えられていたが、水素を添加することによって膜生長は高速化され、構造制御も可能となった。

少量の水素添加では、膜内に水素はほとんど取込まれず、HFE単独重合膜よりも多く $-CF_3$ や $-CF_2$ -炭素を含むより疎水的な重合膜が形成された。しかしTFE単独重合膜に比べるとこれらの炭素の割合は若干少なかった。

多量に水素を添加した場合(100Wで、 H_2/HFE 比 >2 、30Wでは、 >1)、IR吸収スペクトルから、膜にはかなりのC-H結合が含まれ、メチレン基や不飽和結合なども生成した。

水素添加によってプラズマ領域が拡大、膜構造分布が均一化された。

以上の結果は、今後の研究において分離膜など比較的大面積に均一膜を形成するために重要な知見となると考えられる。

第3章 極性モノマーの混合による
六フッ化エタン重合膜の疎水性
制御とエタノール分離特性

§3-1. ハフツ化エタン-アリルアミン混合系の重合挙動

3-1-1. 研究の背景と目的

パーフロロカーボン系の重合では、合成やコストの関係から、炭化水素ほど自由に多様な構造のモノマーを用いることはできない。しかし前節のように、水素など第2成分との混合系として重合することによってこの点を補える可能性がある。HFE-水素系では、少量水素の添加で膜生長速度がかなり向上し、しかも膜内に水素があまり取込まれることなく、TFE単独重合膜とそれほど変らない膜が得られることがわかった。また大量に水素を加えると、かなりの水素が取込まれ、ただ大量のフッ素が脱離するために分岐や架橋、不飽和結合の多い膜となり、TFE膜とは全く異なった構造の膜を形成することができることがわかった。しかし、このような膜は機械的に脆く、分離膜としては適当ではないと考えられた。

炭化水素系モノマーのプラズマ重合では、水蒸気や窒素、アンモニア、アルゴンなどを混合して膜構造の改質を試みた例がある[Hudis, Wydeven, 1975; Yasuda, Hirotsu, 1977]。アルゴン以外は、これらの気体に含まれる窒素や酸素が重合膜に一部取込まれて膜内の極性基を増加させることが報告されている。また極端な場合には、一酸化炭素とアンモニア、水などの混合系からペプチド類似の重合物の生成も報告されている。

このようにプラズマの化学作用は、ほとんどの化学結合を開裂し再構成するほど大きい、既に述べたようにランダムで低選択的反応生成物を与える結果となることもある。

ただ、完全に無差別的というわけではなく、反応条件やモノマーを適当に選択することによってかなり広範な制御が可能であることは、前述の結果からも明らかである。

そこで本節では、混合系の可能性をさらに追及するために、ハフツ化エタン(HFE)とは対照的な、極性基に富んだ親水性膜を形成するモノマーとして知られるアリルアミン(AA)を混合し、重合挙動を検討した。

3-1-2. 実験

反応装置および製膜方法

本節のプラズマ重合には、Fig. 3-1-1に示すようなバイレックスガラス製管型反応器(長さ30cm×内径5cm)を用い、これに日本高周波機製SKN-05P型共振器より周波数13.56MHzのラジオ波(RF)を管上流のコイルに印加してプラズマを励起した。なお図中に示した基質ホルダは、後述の分離膜調製用である。

重合に用いたHFEは、Matheson社よりボンベ充填品を購入、そのまま精製せずに用いた。AAは、東京化成機製を真空内で液体窒素によって凍結-融解を数回繰り返して完全に溶存空気を除去した後用いた。ガス流量の設定は、AAの圧力-流

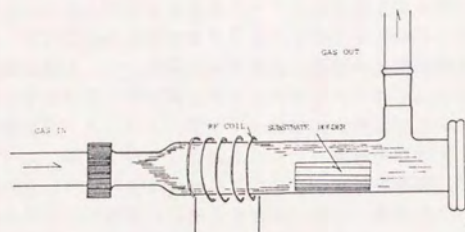


Fig. 3-1-1 プラズマ重合に用いたRFコイル型のガラス製管型反応器

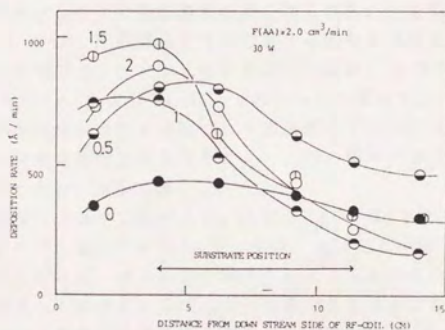


Fig. 3-1-2 各モノマー混合比(HFE/AA)におけるプラズマ重合膜の生長速度分布: AA流量 = 2.0 STP-cm³/min、30 W、図中矢印は後述の分離膜調製のための基質膜の処理位置

量曲線を求めて、所定流量(1.0 または2.0 STP-cm³/min)になる圧力に設定後、所定のHFE/AA流量比になるように全流量を測定しながらHFEを加えた。

膜生長速度は、反応器内に置いたカバーガラスに固定したアルミニウム箔基質(面積1.8cm²)の反応前後の重量変化を測定し、膜比重を1と仮定して求めた値である。

膜のキャラクタリゼーション

重合膜構造を知るためにIR吸収スペクトルとXPSを用いた。IR測定には日立製215型、XPSには島津製ESCA750型(MgK α 線励起)を用いた。ESCA750型装置は、フッ素系高分子試料にX線を長時間照射するとフッ素が脱離して失われやすく測定結果が不正確になると指摘されており、これを防ぐために8KVの比較的低い線源電圧でC1sとF1sピーク出現領域を最初にスキャンして測定した。

IR測定には、細かく粉碎した臭化カリウム微粉末をスライドガラス上に薄く広げて反応器内に置き、まずアルゴンプラズマによって乾燥処理した後、プラズマ重合膜を粉末表面に堆積させ加圧錠剤化したものを用いた。前節までの塩化ナトリウム粉末法と同様、通常の分散型赤外分光器でも重合膜のIRスペクトルが簡単に再現性よく得られた。

3-1-3. 結果と考察

反応器内における膜生長速度分布

プラズマ重合では、一般に反応器内におけるプラズマの分布と気体の流れ状態のため膜速度の分布が観測される。反応器内における膜生長速度分布を知るとは、膜の均一性を知るとともに必要な厚さの膜を得るためにも重要である。

Fig. 3-1-2は、反応管長さ方向における膜生長速度の分布を示した。横軸はRFコイルの下流側の端からアルミ箔基質までの距離(cm単位)、図中の値はモノマーの流量比(HFE/AA)を表している。AA単独の重合では、分布が比較的均等になったが、HFEの流量が増加するにつれて膜生長速度に不均等が現れ、気体流れの上流すなわちプラズマ発生場所であるRFコイルに近い場所で膜生長速度は極大値をとり、下流に向かってなだらかに減少した。

AA単独重合の場合と比べると、HFE/AA=0.5では、すべての点で膜生長速度は増加、これより高いHFE/AA比では、必ずしも増加するというわけではなく、下流域ではほとんど不変、または若干減少したところもみられた。上流では増加したが、HFE添加量との関連性は場所によって異なることがわかった。

各点における膜厚の時間変化を測定したのがFig. 3-1-3である。図中の数字(cm)は、やはりRFコイル端からの距離である。この結果は、同条件で反応時間を変えて繰返し重合することによって得られており、グラフが直線であることから、管内各点の膜生長速度は一定であり、反応は再現性よく行われたものと考えられる。

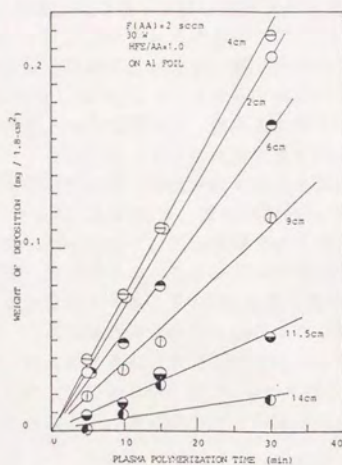


Fig. 3-1-3 反応器内の各点における重合膜厚の時間変化(直線関係):
反応条件はFig. 3-1-2, 参照、数字はRFコイル端からの距離

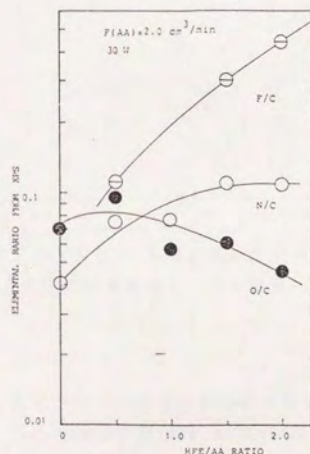


Fig. 3-1-4 X線光電子分光法によって求められた膜表面の構成元素比の
HFE/AA依存性

HFE/AA比による膜構成元素の変化

Fig. 3-1-4には、HFE/AA比を増加させたときに、反応器中央 (Fig. 3-1-2の矢印の位置) に置いた基質上に堆積した膜の表面元素組成が変化する様子を示した。

予想されたように、HFE添加とともに元素比F/Cも急速に増加するのが見られた。しかし、窒素や酸素は比較的变化が少なく数%のかなり低いレベルながら、HFE/AA=2.0でも膜内に残留しており、F/C比も1以上に増加せず、C_{1s}ピークの複雑な形状や後述のIRスペクトルの結果から、膜内に水素が多量に含まれていると推定される。ちなみに酸素は、もともとモノマーには含まれていないので、プラズマ重合膜に含まれる残留ラジカルなどが空气中で酸化されて取込まれたものと考えられる。

さらに高いHFE/AA比(>2)では、反応系内の圧力が高すぎて、均一なプラズマを発生することが困難になったので、AA流量を半分の1.0 STP-cm³/minに減らして、モノマー比がより高い条件でも均一なプラズマが発生できるようにした。しかしこのようにHFE/AA比>2としても、F/Cはあまり増えず、最高1.2程度にしかならなかった。これは、酸素や窒素を含む官能基がかなり残留するのと、不飽和結合や架橋分岐構造が膜に多く含まれるためと考えられる。ちなみに、後に他のフロロカーボン系重合膜でもみられたことであるが、高F/C比の膜では酸素含量が小さくなるという傾向がみられた。これは、フッ素がラジカルの減少に効くためであろう。

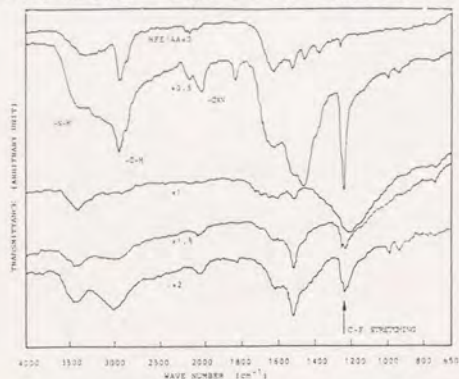


Fig. 3-1-5 NaCl基質上のHFE-AA混合系プラズマ重合生成物のIR吸収スペクトルのHFE/AA比による変化: AA流量=2.0 STP-cm³/min, 30 W

重合膜の赤外スペクトル

Fig. 3-1-5には、各モノマー比で反応器の中央部で生成した重合膜のIR吸収スペクトルを比較した。AA単独重合膜(HFE/AA=0)では、3400 cm⁻¹付近にアミノ基、2900 cm⁻¹付近のνC-H、2000 cm⁻¹付近にνC≡Nの吸収が観測され、HFEを添加してゆくとC-F結合の増加に対応して1250 cm⁻¹付近にνC-Fの吸収が現れた。しかし、さらにHFEを増やしても、AA膜で見られた極性基の吸収帯は消失し

なかった。また、 ν C-H吸収は強度がかなりあり、膜には水素も多く残存している。 980 cm^{-1} 付近の弱い吸収は、 $-\text{CF}_3$ 末端基の存在を強く示唆するものである。しかし、 $\text{HFE}-\text{H}_2$ や TFE 重合系のIRスペクトルでみられたフッ化シリコンの強い吸収帯は、ここではみられなかった。これは、プラズマ励起領域におけるガラス表面への速いA膜生長が管壁エッチングを抑制するためであろう。

一般にプラズマ重合では、含酸素基が失われ易く、含窒素基は存し易いといわれるが、ここでもその傾向が認められる。前述のXPSの結果から、膜のF/C元素比は HFE 添加とともに急速に増加することがわかったが、IRスペクトルからみると、 $1600\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収出現や ν C-F吸収帯の変化から、膜の化学構造の変化は前述の $\text{HFE}-\text{H}_2$ 系や TFE 系よりもはるかに複雑である。

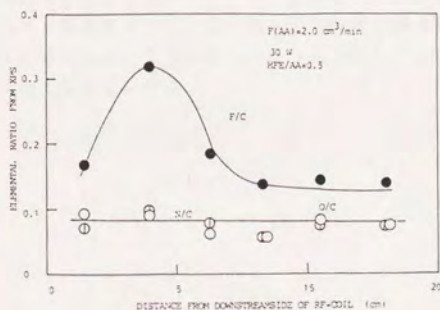


Fig. 3-1-6 HFE/AA 比=0.5における膜構成元素の反応管長さ方向における変化: AA 流量=2.0 STP-cm³/min、30 W

XPSによる管内における膜構造分布の測定

Fig. 3-1-6には、 $\text{HFE}/\text{AA}=0.5$ のときに、反応器内の各点において生成した重合膜表面をXPSによって分析した結果を示した。重合膜の構成元素は、C、F、N、Oであり、膜構造は管の長さ方向に変化し、RFコイルの近くや気流の上流において特に元素比F/Cの高い膜が生成することがわかった。また下流側ではF/C比は低下するが、重合場所による変化は比較的小さくなる。これはHFE-H₂混合系でみられた傾向と同じであり、反応性の高いフッ素原子やイオンなどの化学種は、水素に捕捉されてHFなどに変化し不活性化され、また一部は膜内に取込まれながら流下してゆくためにこのような分布が現れたと考えられる。

しかし、Fと違って、OやNの元素比が場所によってあまり変化しない点は興味深い。特に、酸素は元々モノマー分子に含まれておらず、また真空容器のリークも減圧中の圧力変化などからみてほとんど無視できたと考えられるにもかかわらず、かなり含まれている。多分、膜を空気中に取り出した後、膜表面近傍に残留していたラジカルと空気中の酸素や水との反応によって導入されたものであろう。もし残留ラジカル濃度が、管内各点であまり変化しなかったと考えられるなら、膜表面のO/C比の管長さ方向の一様性は理解できる。

膜内の窒素元素比、N/Cが管内で一様である理由は、AA自体の重合性が、HFE添加によっても、あまり変らなかったからかもしれない。すなわち、上流のRFコイルに印加された電力が低かったため、AAの分解によって発生した水素が少なく、HFE分子の活性化(すなわちC-F結合の分解)がさほど進行せず、残ったAA単独の重合がかなりの部分を占めたのであろう。AA自体は、プラズマ重合における含窒素基の残留傾向からみて、窒素を失うことなく重合する性質があると考えられる。

このような反応状況は、IR吸収スペクトルからみても、HFE/AA比によらずそれほど変らなかったと思われる。

§3-2. 六フッ化エタン-アリルアミン系プラズマ重合膜の分離性能

3-2-1. 研究の背景と目的

現在までに知られているエタノール選択透過膜は、水選択透過膜に比べると数は少なく、シリコーンゴム膜 [木村, 野村, 1983; te Hennepe, Bargeman, Mulder, Smolder, 1987] やポリアセチレン系膜 [Masuda, Tang, Higashimura, 1986; Ishihara, Nagase, Matsui, 1986]、スチレン-パーフロロアクリレートグラフト共重合体膜 [Ishihara, Matsui, 1987] など、いずれも強い疎水性構造を含む高分子から成膜されている。

一般にPVでは、透過分子の溶解・拡散モデルによって膜分離現象が説明される [Binning, 1958&1961; Kim, Kammermeyer, 1970; Aptel, Cuny, Jozefonvicz, Morel, Neel, 1972&1974; Greenlaw, Prince, 1977; Rautenbach, Albrecht, 1980; Peeters, Vanderstraeten, Verhoeve, 1979]。このモデルによれば、透過分子は先ず膜高分子との親和性に応じて膜内に溶解してから、高分子媒体中を濃度勾配によって拡散することになる。そこでは、分離に寄与する二つの因子、すなわち溶解度と拡散係数の積として透過係数が定義される。

このようなモデルから、極性基を含む親水的な高分子は、だいたい水選択透過性であると言えるようである [Yoshikawa, Yukoshi, Sanui, Ogata, 1984; Yoshikawa, Yokoi, Sanui, Ogata, 1984; Morel, Jozefonvicz, 1979; Morel, Jozefonvicz, Aptel, 1979]。エタノール選択透過性膜を探索する観点からは、エタノールに対する膜の親和性を向上させることとともに、水とエタノールの分子サイズ差による拡散係数の面での不利な状況をいかに克服するかが大きな問題となる。しかし、疎水性高分子膜でのみエタノール選択透過性が知られているという事実を先ず考慮して、本研究では各種フロロカーボン系モノマーを主原料として形成されたプラズマ重合膜について検討することとした。

前章においては、フロロカーボン重合系の重合挙動について検討したが、フロロカーボン-カーボンモノマーのほぼ共通した特徴は、単独ではほとんど重合しないか、膜生長速度が非常に小さいことである。これは、すでに述べたように、プラズマ中のモノマー分解によってエッチング能力の高いフッ素が多数生成するため、気相の重合中間体や基質上に堆積した重合膜さえも再分解するからだと考えられる。このような状況は、安田等によるCAP機構 (Competitive mechanism between Ablation and Polymerization) によってよく説明することができる [Masuoka, Yasuda, Morosoff, 1978; 増岡, 安田, 1980]。

六フッ化エタン (HFE)-H₂混合系では、フッ素が水素に捕捉されてフッ化水素などとして気相で安定化されると同時に、これによってさらにフッ素脱離が促進されるために、少量の水素によっても重合速度が高まることが分かった [Masuoka, Yasuda, 1982]。しかしHFEよりも多く水素を混合すると、膜中に水素が取込まれる以上に、フッ素が脱離するために不飽和結合も多く生成し、緻密であるが脆い茶褐色の膜になることがわかった。このような膜は、透過性も小さく、折曲げに弱いので分離膜として用

いることは困難であると考えられる。しかし、均一性や薄さ、密着性など、プラズマ重合膜が分離膜として優れている要因も見逃すことはできない[Hollahan, Wydeven, 1973; Yasuda, Lamaze, 1975; Bell, Wydenen, Johnson, 1975; Stancel, Spencer, 1972; Shimomura, Hirakawa, Murase, Sasaki, Sano, 1984; Hozumi, Kitamura, Kitada, 1981]。

一方、アリルアミン(AA)とHFEとの混合系は、比較的柔軟で安定なプラズマ重合膜を形成することが分かった。またAAは単独でプラズマ重合することによって、アミノ基やニトリル基などの極性基に富んだ親水性膜を形成するので、HFEと混合することによって、親疎水性のバランスが様々に変化した重合膜群を形成でき、化学構造が分離特性に与える影響を検討するために適したモデル重合系であると考えられる。

3-2-2. 実験

分離膜の調製

フランスウィック社製のポリサルフォン(PS)フィルタ(SDM-90-25、平均孔径 $0.1\mu\text{m}$ 、 $90\text{mm}\phi$)を基質膜として、その片面上に所定の厚さのプラズマ重合膜を形成した。このPS膜は、今までに逆浸透や気体分離など他のプラズマ重合分離膜研究においてしばしば用いられているミリポアVS膜(平均孔径 $0.025\mu\text{m}$)より4倍も孔径が大きく、基質の孔を塞ぐためにより厚い重合膜を形成する必要があるが、孔径の小さな基質より大きな透過速度が期待できると考えられた。なお本研究ではプラズマ重合時間をすべて4時間とした。

反応器については、Fig. 3-1-1にすでに概要図を示した。できるだけ面積の大きいPS基質上にできるだけ均一な厚さに重合膜を堆積させるために、アルミニウムホルダにのせた基質を所定の反応時間の半ば(2時間後)に一旦反応を停止して、方向を180°回転させてから残り時間反応させた。基質の処理位置は、RFコイル端から約4 cmで、Fig. 3-1-1上に両矢印で示した。

また走査型電子顕微鏡(SEM)、日立(株)製5000A型によって膜生成状態の観察を行った。

PV性能の測定方法

PVによる分離性能の測定は、40℃で4.8 wt.%エタノール水溶液について、山田等と同様の装置によって行われた[山田, 1981]。この装置は十分に攪拌している約100mlの内容積のエタノール溶液溜めの底部ステンレス製焼結板上に試験膜をバイトンガスケットをはさんで固定、焼結板側(膜の裏側)から真空ポンプによって吸引し、膜透過物は真空ラインの途中に設けた2系統の液体窒素トラップによって交互に捕集する。このため、測定中に透過物をサンプリングする際にも、系内真空を破る必要はない。なお透過物の分析にはガスクロマト装置(島津GC8A型、FID検出器付き)を用いた。

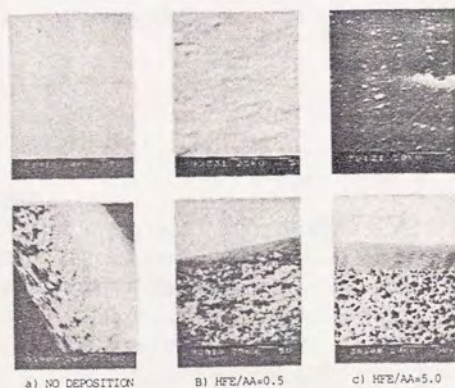


Fig. 3-2-1 多孔性ポリスルホン (PS) 基質膜上に堆積した HFE-AA 混合系プラズマ重合膜の走査型電子顕微鏡写真: a) 未処理 PS 基質膜、b) HFE/AA 流量比 0.5、c) HFE/AA 比 5.0 において形成された分離膜のそれぞれ表面 (上)、および断面 (下) の状態を示す。

Table 3-2-1. HFE/AA 混合比によるプラズマ重合膜の生成状態変化
(走査型電子顕微鏡観察のまとめ)

HFE/AA ratio ^{*)}	Color of deposited membrane	Film condition
0	Brown	Homogeneous
0.5 ^{**)}	Yellow	Containing particles
1.0	Yellow	Similar to above
1.5	Pale yellow	Particles in cross-section
2.0	Yellow	Homogeneous surface but particles in cross-section
5.0	Yellow	Similar to above
10.0	Pale yellow	Homogeneous

^{*)} AA flow rate = 1.0 STD-cm³/min, RF wattage (13.56 MHz) = 40 W

^{**)} AA flow rate = 2.0 STD-cm³/min, RF wattage (13.56 MHz) = 40 W

またPV分離係数 (α_{EtOH}) は、定義により次式によって計算された。

$$\alpha_{EtOH} = (X_2^{EtOH}/X_2^W) / (X_1^{EtOH}/X_1^W)$$

ここで X_2 は透過側、 X_1 は供給側溶液のエタノール (EtOH) または水 (W) の重量%濃度を表す。

3-2-3. 結果と考察

SEMによる膜の観察

Fig. 3-2-1には、HFE-AAプラズマ系重合によってPS基質上に形成された分離膜の表面および断面のSEMによる写真を示した。a)は未処理のPS多孔性基質膜を示し、片面の比較的高密度の薄層をスポンジ状の厚い層が支える非対称構造を持つことがわかった。また薄層には、多数の微小孔とともに、孔径約0.5 μm のかなり大きな孔も散在しているのがみられた。b)にはモノマー流量比(HFE/AA)=0.5、c)にはHFE/AA=5.0の条件で形成された膜の状態を示す。いずれの場合もプラズマ重合膜は、基質表面のすべての孔を十分な厚みで塞いでおり、開孔部の上にも膜が生長することがわかる。

またHFE/AA比によって構成元素比だけでなく、膜質もかなり変化している。膜質については、SEMで観察された結果をTable 3-2-1.にまとめた。低HFE/AA比の条件で生成した膜には、多数の粒状構造が含まれているのがみられたが、高HFE/AA比で生成した膜は比較的均質にみえた。

膜の粒状構造は、堆積速度の大きいモノマー(炭化水素系芳香族化合物など)や低い圧力条件から生成した膜でしばしば観察されている。粒状物は、気相での重合反応が速く進行して微粒子状の重合物が形成されたためと考えられている。前章で既に述べたように、この条件では膜堆積速度がかなり大きくなっており、HFEを多く加えると堆積速度が低下する部分もみられているので気相重合が起りやすい状態が出現しているのかもしれない。このように膜構造の変化は、化学構造のみならず物理構造にも及んでおり多面的な検討が必要であることを示している。

膜厚の均一性

PS基質膜上における膜厚をできるだけ均一にするため製膜中に膜ホルダの向きを変えて重合させたが、これによって得られた分離膜上の膜厚の分布状態をFig. 3-2-2に示した。この結果は、基質膜上のすべての場所で $\pm 5\%$ 以内で膜厚がほぼ一定となったことを示しており、分離性能測定に用いた膜はその中央部分から切取ったものをを用いた。

ただし膜のSEMによる観察では、調製時の反応中断によって、膜が2層構造化している場合も見られた。これは膜表面が空気に触れてできた異質な薄い酸化層が2層間に介在しているためと考えられた。

HFE-AA系分離膜の性能の経時変化

Fig. 3-2-3およびFig. 3-2-4には、プラズマ重合によって調製されたPV用分離膜の性能の経時変化を示した。Fig. 3-2-3に示すように、AA単独の重合膜は、アミノ基などの極性基を多く含む親水的な構造を持ち、分離係数 α_{EtOH} は約0.1となり水選択透過膜であった。一方、Fig. 3-2-4に示すHFE混合系(HFE/AA=2.0)の重合膜は疎水的な構造を含み、 α_{EtOH} は約3.3でエタノール選択透過膜であった。重合層の厚さは双方とも約6 μm と一定であるが、透過速度は疎水膜では1/3程度に

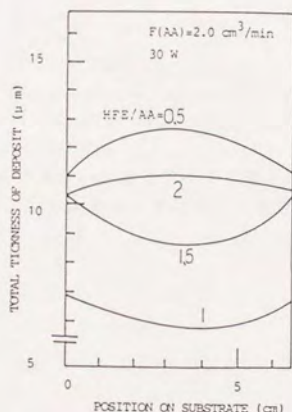


Fig. 3-2-2 ポリスルホン基質膜上におけるHFE-AA混合系プラズマ重合膜厚の分布状態

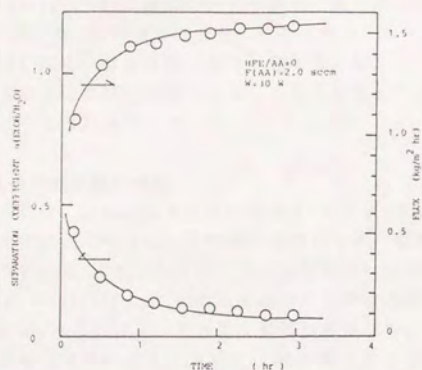


Fig. 3-2-3 AA単独モノマーによるプラズマ重合膜の分離性能の経時変化
4.8 wt.%エタノール水溶液、40℃にて測定、膜形成条件は図中参照

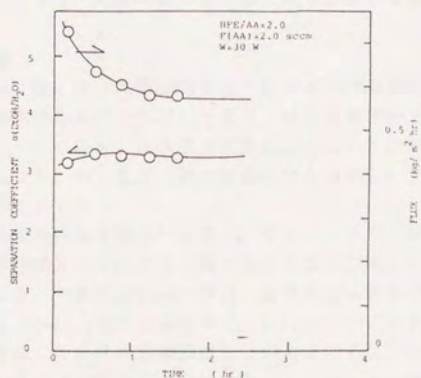


Fig. 3-2-4 HFE-AA混合系プラズマ重合膜の分離性能経時変化：
4.8 wt.%エタノール水溶液、40℃にて測定、膜形成条件は図中参照

まで低下した。AA膜では初期に時間とともに、 α_{EtOH} が0.4から0.1にまで減少、透過速度は1.0から1.5 kg/m²・hrに増加したが、HFE-AA系の膜では逆に α は増加、透過速度は1.0 kg/m²・hrに減少した。疎水化膜でのこのような傾向は他のHFE/AA比で形成された膜でも同様であった。これは多分、エタノールの拡散速度が水より遅く、水を透過しにくい構造を持つからと考えられる。

なおPV測定によって膜は見掛け上なら変化を受けておらず、HFE-AA系の膜では溶液をはじくほど疎水的であった。

HFE/AA比による分離性能の変化

Fig. 3-2-5には、 α_{EtOH} のモノマー流量比(HFE/AA)依存性を示した。少量のHFEを加えただけでも α_{EtOH} は明瞭に増加するが、最高6.2程度まで増加した後は頭打ちとなりHFE/AA比を上げてほとんど変化しなかった。なお図中○で示した条件下(AA流量=2.0 STP-cm³/min)に作成された膜の透過速度は、いずれも1.0 kg/m²・hr以下でHFE/AA比によってあまり変化しなかった。

疎水性の度合をXPSによる元素比F/Cで比較できると考え、Fig. 3-2-6のようなプロットを行ってみた。やはりフッ素含有量の高い、すなわち疎水性の大きい膜で、 α_{EtOH} が大きくなる傾向が明らかである。

しかしここで注意すべきことは、用いた重合条件ではF/Cが1.2程度より大きい膜は得られていないということである。すでに述べたように、HFE/AA比がかなり小さい段階からすでに元素比の変化は頭打ちになっており、単純にHFE添加量を増加させただけでは、これ以上F/C比の大きい、より高疎水性の膜を形成できないことは明らかである。Fig. 3-2-6の相関がより疎水性の膜でも有効なら、膜のF/C比を高めることによって、分離性能のさらなる向上が図れるはずである。

表面疎水化の影響

エタノール分離には、表面の疎水性だけが有効である可能性も考えられるので、AA単独重合膜を前述の条件で形成した後で、HFE単独のプラズマにより再度処理することを試みた。この結果、AA膜の表面にのみ、非常に疎水的なHFE重合薄層が形成されることになり、もし表面の疎水化だけで十分なら、これまで述べた膜と同等の α_{EtOH} が得られるはずである。

このような膜の性能変化をFig. 3-2-7に示したが、横軸はHFEプラズマ処理時間である。処理時間とともに表面に疎水性重合層が生長したため、膜表面で溶液ははじかれるようになり、一定の α_{EtOH} の増加、透過速度の減少がみられた。しかし、20分以上処理してもこれ以上性能は変化せず α_{EtOH} は1以下で水選択透過性のままであった。HFE重合層は、TFEの堆積速度などから推定して、数10 nm オーダーの非常に薄い層であると思われるが厚さの測定はできなかった。これは下層のAA膜の分離特性の影響で上層の疎水性層の性能が十分発揮されなかったためと考えられる。

この現象は、気体透過などで知られているラミネート構造膜における透過拡散として説明できる。ここで示された膜分離性能は欠陥のないプラズマ重合膜の透過特性を確かに反映したもので、ピンホールなど欠陥の影響がないことを示すものでもある。

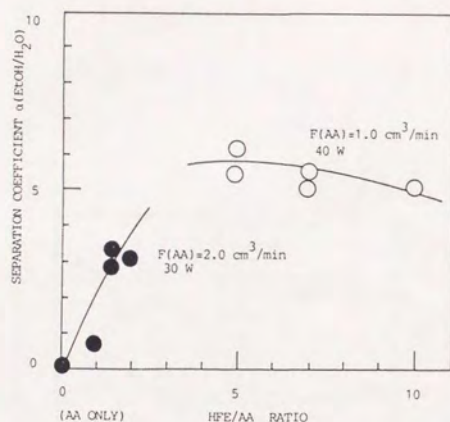


Fig. 3-2-5 HFE-AA系プラズマ重合膜のエタノール分離係数 (α_{EtOH}) のモノマ一流量比 (HFE/AA) 依存性: 反応条件は図中参照、分離条件は、4.8 wt.%エタノール水溶液、40℃

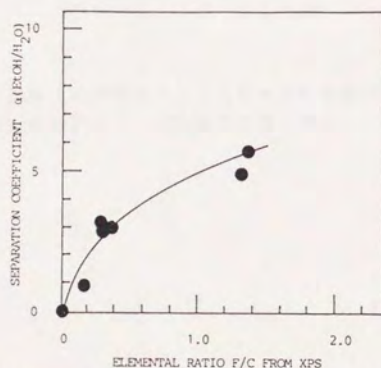


Fig. 3-2-6 XPSによって求められた膜表面元素比F/CによるHFE-AA系プラズマ重合膜エタノール分離係数の変化: 分離条件は、4.8 wt.%エタノール水溶液、40℃

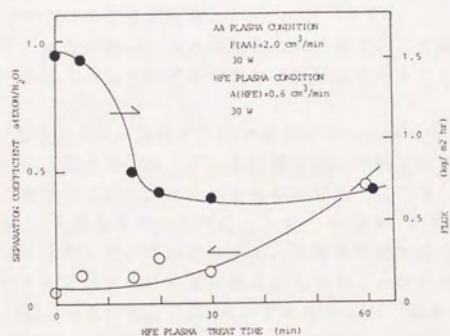


Fig. 3-2-7 PS基質上に形成されたAA単独重合膜表面をHFEプラズマ処理したときの分離性能の変化： 反応条件は図中参照

第3章の結論

AA混合によってもHFEは重合可能であることがわかった。

AA単独重合の膜は、アミノ基やニトリル基、アミド基などの極性基を含む親水性構造を持つが、HFE添加とともにC-F結合が急速に増加し疎水化した。元素比F/Cが1.2以上の膜を作ることはできなかった。HFE/AA ≥ 2 の条件でも、膜は数%程度の窒素、酸素を含んでおり、疎水性フロロカーボン鎖にこれらによる極性基が散在するユニークな構造の膜が形成できた。

このような系の重合挙動は、AA単独重合に上流プラズマ励起領域でAAから発生した水素によって活性化されたHFEの重合が重疊しているとして理解できる。

HFE-AA混合モノマー系のプラズマ重合によって色々なレベルの親疎水性のPV用分離膜を合成し、膜構造とエタノール分離性能の関係を検討した。

十分な厚さの膜をポリスルフォンの多孔性基質膜上に形成し、XPSによって求められた膜表面のF/C元素比を疎水性尺度として、4.8 Wt. %エタノール水溶液に対する分離係数 α_{EtOH} を比較した。その結果、AA単独重合膜では水選択透過であったが、疎水性構造の増加とともにエタノール選択膜に変化することがわかった。

ただ、 α_{EtOH} は、明らかにHFE/AAすなわちF/C(疎水性)とともに増加するが、すぐにF/Cが頭打ちとなるため α_{EtOH} も6.2以上には増加しなかった。 α_{EtOH} のより高い高性能分離膜を形成するためには、より疎水的な膜を形成する条件の探索がぜひ必要である。

第4章 パーフロロカーボン系プラズマ 重合膜の構造とエタノール分離特性

§4-1. パーフロロプロパン系プラズマ重合と分離特性 (キャリアーガス添加効果)

4-1-1. 研究の背景と目的

パーフロロカーボン系モノマーのプラズマ重合に関する初期の研究は、ポリ四フッ化エチレン樹脂の化学的安定性や疎水性、絶縁性など優れた特性に着目して、TFEなどのプラズマ重合薄膜を金属保護膜あるいは電気絶縁膜[Hetzler, Kay, 1978]として応用するために行なわれた。しかし、プラズマ内で発生するフッ素イオンや原子などによる基質のエッチング[Vasile, Smolinsky, 1977; Dilks, Kay, 1981]や金属-薄膜間の接着性の悪さ、低い膜生長速度などの多くの困難に直面したために実用化には至らなかった[Standford, 1964; Williams, 1965; Brick, Knox, 1965]。しかし、潮解性の光学結晶の耐湿保護膜などには優れた性能を示した報告されている[Hollahan, Wydeven, Johnson, 1974; O' Kane, Rice, 1976; Rice, O' Kane, 1976]。

しかし、高分子基質を用いる分離膜などへの応用では、原理的に重合膜と基材との間にも安定なC-CあるいはC-F結合が形成できるはずであり、金属基質などよりも安定に複合化できると考えられる。実際、フッ素プラズマによる高分子基質表面の疎水性層は溶剤による洗浄でも完全には剥離せず[Baddour, Michaels, Bixer, Filippi, Barrie, 1964; Anand, Cohen, Baddour, 1981]、特にフロロカーボン系プラズマ重合では、既に述べたようにプラズマによる表面の分解とともに活性化も盛んに起こっていると考えられ[Masuoka, Yasuda, Morosoff, 1978; Kay, Dilks, 1981]、膜形成と同時に基材-膜間の化学結合も部分的には形成されており、高分子表面のフッ素化時[Clark, Feast, Musgrave, Ritchie, 1975]と似た状況にあって、重合膜と基質膜は一体化していると考えて差し支えないであろう。

ところで、AA-HFE混合系のプラズマ重合膜は、パーフロロカーボン単独の重合では得られないアミノ基やニトリル基等の極性基が疎水性構造中に散在するといったユニークな構造を持つことが明らかになった。しかも、HFE/AA流量比を変えることによって膜構造の親疎水性の度合いを制御することが可能であることが分かった。しかしHFEを多量に添加しても、膜内に取込まれた極性基の割合は、かなりのレベルを保っているため、膜構造の疎水化には限界があった。これは、プラズマ重合では、フッ素の脱離が重合反応を進めるために必須であることと[Yasuda, Masuoka, 1982]、含窒素基が重合膜に残留しやすいという一般的傾向を反映したためと考えられる。

そこで、さらに高度に疎水的な膜を形成し、分離特性がどのように変化するかを調べることは、前節で見出されたエタノール分離係数と膜の疎水性との関係が、極性基を含まないより疎水的な膜においても成立するのかどうかを知る意味で興味深い。

HFEやTFEなどのパーフロロカーボンモノマー単独で重合すれば、より疎水性の強い構造の膜を形成することができるが、膜生長速度は非常に遅くなり、膜構造の

多様性も失われる。しかし分子量の増加や環状構造の導入などによって膜生長速度も増加することが知られており[Yasuda, Hsu, 1977; Yasuda, 1985]、反応条件によってはかなり大きい膜生長速度でより疎水的な膜を得ることもできよう。ただし、分子量が大きくてもあまり複雑なモノマーは合成が困難であり、コスト面からも実用的ではないと考えられるので、ここではHFEよりも一つ炭素鎖が伸びたパーフロプロパン(PFP)を用いて、疎水性のより高い膜をしかも高速に形成する条件について検討した。

4-1-2. 実 験

試薬および基質膜

モノマーガスであるPFPは、Matheson社製のボンベ充填品をそのまま用いた。

基質膜には、Brunswick Technetics社製の平均孔径0.1、0.2、および0.4 μm の三種類のポリスルホン(PS)多孔質フィルター膜(厚さはいずれも約100 μm)を用いた。この膜は、いずれも緻密な薄層(厚さ約0.1 μm)を厚いスポンジ層が支持する非対称構造膜でプラズマは緻密層側にのみ照射した。後述(2-2.)の顕微鏡観察によると重合時間に比例して、この照射表面にのみ重合膜が生長するのが見られた。

重合装置および製膜方法

用いた管型反応器の概要図をFig. 4-1-1 aに示した。この反応器は、管内径70 mm ϕ 、長さ360 mmのガラス製で、前節よりも大きな基質が処理可能となっており、また上流側にはモノマーの流れを管径方向に均等化するためにガラスの焼結板を設置し、この焼結板下流側の反応器外に巻き付けたアルミニウム製(幅1cm、電極間距離4cm)の外部電極にRF電力を供給してプラズマ励起するものである。この焼結板を電極上流に置くことによって、プラズマが不必要な領域にまで拡大することもなくなり、モノマーの反応効率が向上した。なおRF電源(13.56MHz)、排気系、ガス供給系などの他の部分は基本的に第3章で用いた装置と同じであった。

基質PS膜は円板(65mm ϕ)上に粘着テープの小片にて軽く固定し、反応器内では気流方向に垂直に立てて保持したまま、電極下流約5cmに置いてプラズマ重合を行った。この方法によると、プラズマの下流への拡大は基質によって妨害されるものの、基質周縁部を除いて、ほぼ均等な厚さの重合膜を基質全面に形成することができた。

膜生長速度は、アルミニウム箔上に生長させた膜の重量膜厚から求められた。

膜構造の解析

XPSによる膜表面の分析は島津(株)製ESCA750型、またIR吸収スペクトルは、Perkin Elmer社製1800型フーリエ変換赤外分光装置(FT-IR)によって、KRS-5(45'反射)結晶を用いた多重表面反射法(ATR)によって測定した。プラズマ重合膜のスペクトルは、未処理基質のスペクトルを付属コンピュータによって差し引くことによって、差スペクトルとして再現性よく求めることができた。ただし、FT-

IRで再現性よく差スペクトルを得るためには、光学結晶と膜の密着状態を調節したり、差スペクトル計算の条件をそろえるなど、今までのNaCl粉末法とは異なった点に注意する必要がある。また分離膜表面を観察するために走査型電子顕微鏡、日立(株)製5000A型を用いた。

分離性能の測定

分離性能の測定は、Fig. 4-1-1 bのような改良型のPVセルを用いた。真空吸引管を液溜めの側面に設けたので、磁気攪拌装置によって十分な攪拌状態で測定可能となり、膜の観察にも便利であった。セル以外は、前節と同じ方法、同じ測定条件(40°C、4.8wt.%エタノール水溶液中)で分離性能評価を行った。

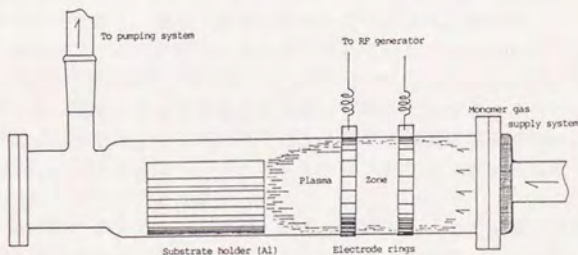


Fig. 4-1-1 a パーフロプロパン(PFP)プラズマ重合に用いた反応器の概要図

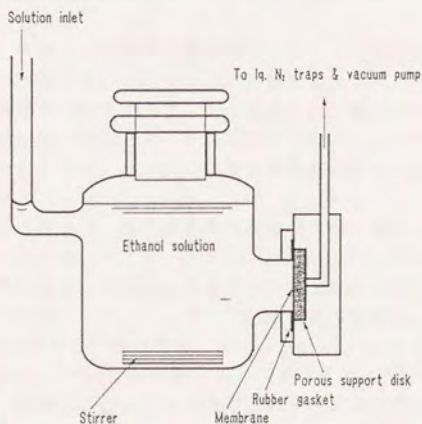


Fig. 4-1-1 b PV分離性能の測定に用いた透過セルの概要図

4-1-3. 結果と考察

PFP重合膜の堆積速度

PFP分子の元素比F/Cは、8/3でHFEの3よりは小さいが、TFEの2よりは大きく、またフッ素含有率によってエッチング性がかかなり決るので、重合性はHFEとTFEの間くらいであると考えられる。さらに、水素や極性基、不飽和結合んでいないので、PFPプラズマ重合ではTFE単独系やHFE-AA系よりもF/C比が大きい疎水的な重合膜を形成すると予想される。

ここで用いられた典型的な反応条件(75 μ mhg, 40W)では、アルミニウム箔基質上、膜比重1とした重量法によって求められた堆積速度として、2 nm/minが得られた。これはHFE-AA系等に比べると少なくとも1桁低い、前述のTFEと同程度か若干速いくらいであり、概略予想されたオーダーの速度であった。

しかし奇妙なことに、PS多孔質基質を用いて同じ方法で測定した堆積速度は、18 nm/minとなり、明らかに1桁大きい値が得られた。後述の走査電顕による重合膜の断面観察では、基質によって堆積速度が著しく増加した様子はみられなかった。もしこの観察が正しいとすると、プラズマ重合によるPS基質の重量増加は、重合膜の堆積のみによって起こるのではなく、多分アルミニウム箔などの無孔性基質とは異なった浸透的な反応が起こるためであろう。

パーフロロカーボンプラズマでは、既に述べたようにイオン種とともにフッ素原子などの中性化学種がかかなり生成すると考えられており、基質-プラズマの界面領域の気相側に通常形成されるとされるシース領域における電位勾配の影響を受けずにかかなり自由に基質内部にまで拡散浸透する可能性があると思われる。実際フッ素ガスプラズマによる無孔性ポリエチレン膜の処理でも、膜の内部数 nmの深さにまでフッ素化が進行すると報告されている。

したがって、このような基質の重量増加を基にした堆積速度の測定では、PSのように多孔性基質内にある微小な孔壁などの内部表面と気相から浸透してきたフッ素種との反応による重量増加を除外することはできない。基質表面の緻密層の比べて、スポンジ状の支持層は全断面のほとんどを占めているので、このうちのほんの表面近傍だけがフッ素化されたとしても、みかけの重量堆積速度が非常に大きくなるであろうことは容易に想像される。

結局、上述の条件では、重合膜の堆積速度が非常に遅かったので、これを高めるために実際には、さらに高いモノマー圧力(100および200 μ mhg)で製膜することとしたが、これらの圧力条件では励起電力をさらに上げない限り、基質表面までプラズマが拡大しないことが分かった。これでは、膜生長速度は低下することになるので、ArガスキャリアーをPFPに混合することにした。Arは容易にプラズマ化し、しかもヘニング効果によってモノマーの活性化を促進するとされ、実際にプラズマ領域の拡大がみられた。ただし、このときの膜生長速度は上述と同程度で、キャリアーの影響はあまり認められなかった。

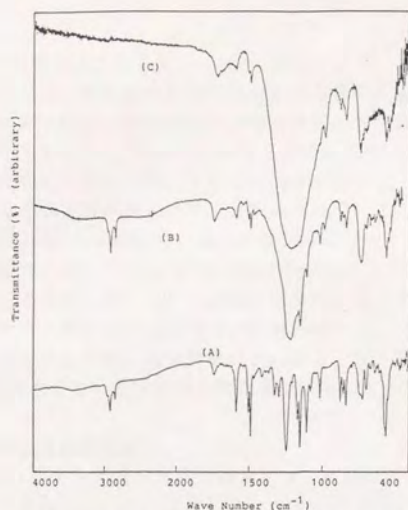


Fig. 4-1-2 多孔質ポリスルホン基質表面に形成されたPFPプラズマ重合膜のFT-IR吸収スペクトル(いずれもATR法): (A) 未処理のPS基質表面、(B) PFP圧力100 μmHg 、40Wで2時間処理したPS膜、(C) 差スペクトル [(B) - (A)]

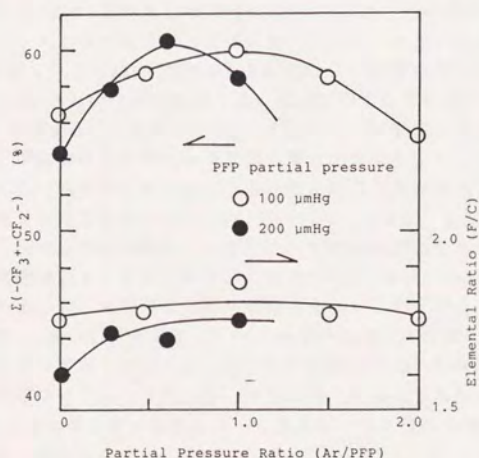


Fig. 4-1-3 X線光電子分光法によるPFPプラズマ重合膜構造のAr/PFP分圧比依存性: $\Sigma[-\text{CF}_3 + -\text{CF}_2-]$ %値は C_{1s} ピークデコンボリューションによって求められた $-\text{CF}_3$ 基炭素と $-\text{CF}_2-$ 基炭素の割合(%)の合計

PFP重合膜のFT-IRスペクトル

Fig. 4-1-2には、PS基質表面に形成されたPFP重合膜のIR吸収スペクトルを示した。図中の(A)は、未処理のPS基質表面のATR法によるスペクトルである。PFP圧力100 μmHg 、40Wの条件で2時間処理したPS膜のスペクトルを(B)、これらを差し引いた差スペクトルを(C)に各々示した。(C)の差スペクトルでは、(B)にみられるPS基質の吸収がうまく除去されていることがわかる。主な吸収帯は、 $\nu\text{C-F}$ の1250 cm^{-1} 付近の幅広い強い吸収と400~1000 cm^{-1} の領域に分散している弱い吸収帯である。 $\nu\text{C-F}$ 帯の位置や形状はTFEやHFE-水素の系で生成した重合膜の吸収とほぼ一致した。このことから、PFP重合膜はこれらの重合膜同様に分岐架橋の多い、複雑な構造を持つことがわかった。また2900 cm^{-1} あるいは1700 cm^{-1} 付近に吸収が全く見られないことから、HFE-水素系の膜とは異なり、C-H結合や極性基を含まない非常に疎水的な膜であることがわかる。

X線光電子分光法による膜構造解析

FT-IRスペクトルでは、定性的議論しかできないので、前節同様XPSによる重合膜の元素分析および C_{1s} ピークのコモンピーク分解による構造解析を行なった。PS膜はアルミ箔より凹凸が多く、重合膜と同じく炭素ピークを持つので、影響を除くために重合膜が十分な厚さで表面を完全被覆するように、2時間以上重合膜を堆積させて測定試料とした。報告されているXPS光電子の脱出深さの値は、 C_{1s} 電子については1 nm以下であるので、このときの膜厚は十分なものと考えられる。

Fig. 4-1-3には、重合膜の元素比F/Cと C_{1s} ピークのコモンピーク分解による構造解析によって求められた $-\text{CF}_3$ -基炭素と $-\text{CF}_2$ -基炭素の割合(%)の合計を $\Sigma[-\text{CF}_3+-\text{CF}_2]$ %値として、Ar/PFP分圧比に対してプロットした。ただし図中の○はPFP圧力100 μmHg 、●は200 μmHg で製膜された試料からの結果を表わす。この結果から、F/C比は1.6~1.8という非常に高く狭い範囲に分布していた。またAr分圧とともにF/C比は一旦上昇するが、さらにArを加えると今度は低下する傾向がみられた。単純な元素比は、特に●の条件では十分に膜の疎水性傾向を反映していないように見えるが、 $\Sigma[-\text{CF}_3+-\text{CF}_2]$ %値で比較するとより明確に傾向が読み取れる。

XPS測定から求まるF/C比と $\Sigma[-\text{CF}_3+-\text{CF}_2]$ %値は、前者が膜全体としてのフッ素化傾向を、後者は特に高度にフッ素化された部分の割合を示すので、相互補間的に膜の疎水化傾向を表わすと考えられる。Arガスの効果は、Ar原子がRF波エネルギーを吸収するため、PFP分子に与えられるべきエネルギーが低下する、すなわち $W/\Sigma(FM_{Ar}+FM_{PFP})$ 値が低下すること、あるいは不活性ガスの添加によって反応管内の気体線速度が上がってプラズマ領域におけるPFP分子の平均滞留時間が短くなることなどによって説明できる。すなわち、線速度増加によって気相分子の過度な分解が抑制され、Arによるエネルギー吸収によって気相や一旦生成した重合膜の分解やエッチングが抑制されるのであろう。

膜構造のSEMによる観察

Fig. 4-1-4には、PFPプラズマ重合時間とともに膜表面(0.45 μm 孔径基

質)の状況がどの様に変化したかをSEMによる写真で示した。この反応条件における膜生長速度は、2 nm/minで非常に遅いが、それでも時間とともに着実に膜面上の微小孔が重合膜によって塞がれてゆくことが明瞭に観察された。未処理の基質膜の表面には、SEMでもはっきりと観察できる孔径0.4~0.5 μm 程度の比較的大きな孔の他に、あまり明確ではないが非常に微細な孔も存在するとみられ、表面にはかなり凹凸が見られた。しかしこの凹凸は、30分の比較的短時間処理でも重合膜に覆われて消失した。4時間程度処理すると、膜表面には残存する孔は見られなくなった。PFP重合膜には、HFE-AA系の重合膜のような粒状構造が見られず、非常に滑らかで均質であることが分かった。

さらに膜分離性能測定中にエタノール溶液に浸漬しても基質からの重合膜の剥離は観察されなかったが、これはPFPプラズマ重合では膜生長初期にPS基質と膜の間に直接化学結合生成が起こるためと考えられる。

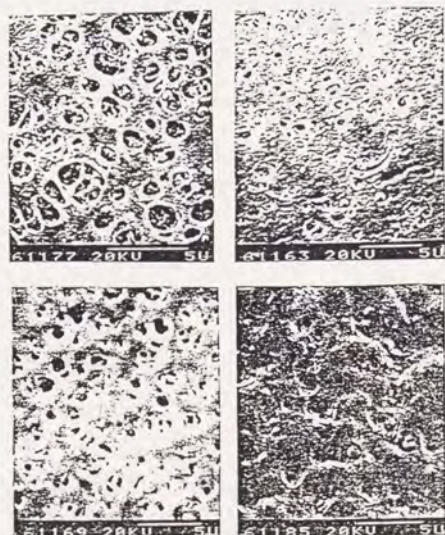


Fig. 4-1-4 PS基質上に形成されたPFP系プラズマ重合膜の走査型電子顕微鏡写真：基質平均孔径0.45 μm 、PFP圧力75 μmHg 、40Wにて反応、(上左)未処理膜、(上右)30分、(下左)2時間、(下右)4時間処理膜

膜性能へのプラズマ重合時間の影響

Fig. 4-1-5 には、プラズマ重合時間を変化させたときに、 $0.45\mu\text{m}$ 孔径のPS基質膜を用いたPFP分離膜の性能がどのように影響されるかを示した。SEMによる観察では、基質表面の微小な孔が滑らかな重合膜によって時間とともに塞がれてゆくことが見られたが、透過速度(J)にはほとんど変化が見られず $6\sim 8\text{ kg/m}^2\text{hr}$ を保ったままほとんど変化しなかった。またエタノール分離係数(α_{EtOH})は5~6の範囲の値を示し、6時間までやや低下傾向を示した。

この結果は、HFE-AA系分離膜のように基質膜表面を十分な厚さで重合膜が覆っている場合との対比で興味深いが、PFP膜の場合、分離性能は重合膜が基質表面孔を覆っているかどうかにはあまり影響されないようにみえる。一つの可能性は、PV透過測定中に重合薄膜に欠陥が生じていることであるが、それにしても基質表面を孔径以上のかなりの厚さで覆っているので、ほとんどJに影響が現れなかったことを説明することは困難である。もう一つの可能性は、重合膜のエタノール選択透過性が大きい場合としてJがそれほど変化しなかったという場合である。

ちなみに市販の疎水性構造を持つポリ四フッ化エチレン系の多孔質膜であるフロロポア膜(住友電工(株)製、孔径 $0.2\mu\text{m}$)をプラズマ処理せずにそのまま用いて分離性能を測定したところ、 α_{EtOH} は3~4程度の値を示したにすぎなかった。

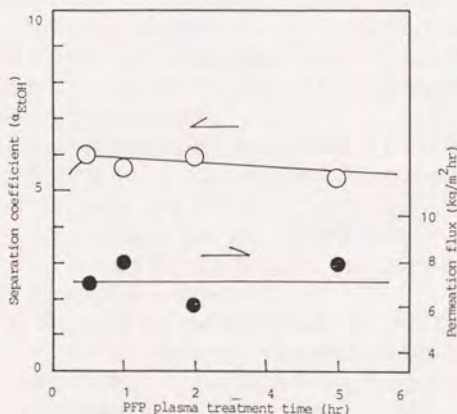


Fig. 4-1-5 重合時間(膜厚)によるPFP系プラズマ重合膜の分離性能の変化

膜性能への基質平均孔径の影響

分離性能への基質多孔構造の影響を調べるために、0.45、0.2、0.1 μm の3種類の孔径のPS基質膜を用いた。Fig. 4-1-6には、これらを基質として製膜された膜を用いて、それぞれいくつかの供給液エタノール濃度に対して透過物組成をプロットしてみた。なおいずれの場合もプラズマ重合時間は、約5時間としたが、このときPS表面に堆積した重合膜厚は約0.64 μm であった。これはいずれの基質膜表面に存在する孔でも塞ぐに十分な膜厚であると考えられた。このプロットから、平均孔径の小さな基質上に膜形成した場合に多少 α_{EtOH} が高くなる傾向が認められたが、大きな影響をみられなかった。

また供給側のエタノール濃度がほぼ5.0%以上では、溶液がそのまま漏れ出してくるため測定できなかった。これはPS基質自体、高濃度のエタノール溶液中で膨潤するので、表面の重合膜が破壊されてしまうからであると考えられる。ただし通常この研究で用いられた4.8wt.%エタノール溶液に対しては、基膜の膨潤は認められなかった。今後、さらに分離係数を向上させるためには、高濃度のエタノール溶液が減圧側に透過してくることも予想されるので、基質膜材質も再検討する必要があると考えられた。上述の結果を踏まえて、以後の実験では0.1 μm 孔径の基質を用いた。

膜構造と膜性能の関係

重合膜のXPS分析から得られた $\Sigma[-\text{CF}_3+-\text{CF}_2-]$ %値は、複素フッ素で置換された特に疎水性の高い構造に含まれる炭素の割合を示すもので、構成元素比F/Cとともに膜構造の疎水性の度合いを示すものである。分離膜の $\Sigma[-\text{CF}_3+-\text{CF}_2-]$ %値と4.8wt.%エタノール溶液に対する α_{EtOH} の関係をFig. 4-1-7に示したが、いくつかのデータを除いて、重合膜の $\Sigma[-\text{CF}_3+-\text{CF}_2-]$ %値の増加とともに α_{EtOH} も増加する傾向が見られた。この傾向から外れるデータを●で示したが、これらは透過速度 $J > 0.5 \text{ kg/m}^2\text{hr}$ の比較的大きな透過性を示す膜であった。

すなわち、上述の膜構造の疎水性を表わす尺度と考えられる $\Sigma[-\text{CF}_3+-\text{CF}_2-]$ %と分離係数 α_{EtOH} の相関関係は $J \leq 0.5 \text{ kg/m}^2\text{hr}$ の膜について、特に明確に成立すると思われた。この種の膜では、 α_{EtOH} が最高約8にまで向上した。 $J > 0.5 \text{ kg/m}^2\text{hr}$ の膜で、相関から外れるように見える理由については、明らかではないが、●で示した膜を扱う際になんらかのダメージを与えたのかもしれないし、あるいは事例が増えれば全く別の相関関係が見えてくる可能性も考えられる。

結局、HFE-AA系のように極性基を含む膜でも、極性基を含まず高度に疎水性な構造を持つPFP系膜でも、基質表面に十分な厚さの重合膜を形成した場合に限って考えれば、やはり膜の疎水性と α_{EtOH} の間に相関があると結論してもよいと思われる。また、HFE-AA系の分離膜に比べて、PFP膜の α_{EtOH} 値は、疎水性とともにかなり急激に増加することが分かった。

PFPプラズマ重合膜の分離機構について

今までに述べた結果から、フロロカーボン系プラズマ重合膜のエタノール選択透過性には、膜内の疎水性構造が重要な役割を果たしていると結論される。

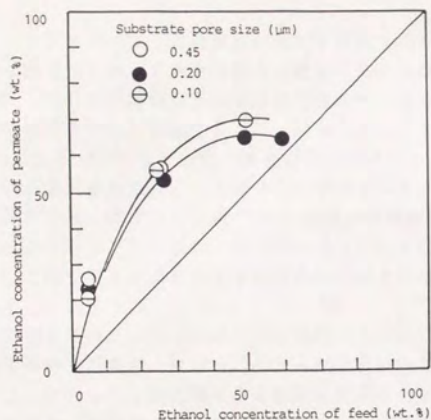


Fig. 4-1-6 基質平均孔径がPFP系プラズマ重合膜の分離性能に与える影響

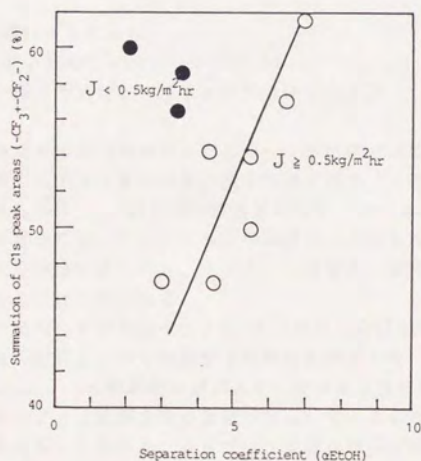


Fig. 4-1-7 PFP系プラズマ重合膜の元素比F/C値、および $\Sigma [-\text{CF}_3 + -\text{CF}_2-]$ %値とエタノール分離係数 α_{EtOH} の関係

ただし、PFP系膜のように高度に疎水的な構造を持つ膜では、単なる構成元素比だけでは十分な信頼性を持って疎水化傾向を把握することは困難と思われる。HFE-AA系膜では、F/C比の増減はそのまま膜内親水性AAセグメントの割合の増減を意味したが、極性成分を含まず疎水性基だけで構成されるPFP系膜などでは、必ずしも疎水性の大きい-CF₃基や-CF₂-基の割合の変化に直結しないからである。

PVにおける膜分離現象は、透過物分子の構造や大きさの違いなどに起因する膜内拡散速度と溶解度の違いによって説明できる(溶解拡散理論)と一般に考えられているので、ここで述べたプラズマ重合膜は、疎水性の増加とともにエタノールとの選択的な相互作用が増し、これを選択的に収着する性質を持つようになったために選択透過性を示すと考えてもよいであろう。

しかし、ここで述べたいいくつかのPFP系膜では、6 kg/m²hr以上といった異常に大きい透過速度を持ちながら、なお α_{EtOH} が4以上といった高い分離性を示したことは注目に値する。これはもちろん膜に残存する微細孔を通じた単なる膜蒸留機構だけでは説明できない値である。市販のポリフッ化エチレンなど疎水性の多孔質膜を用いた測定では、孔径が0.2 μ mの膜でも、これほど高い分離性を示さなかったことはすでに述べたとおりである。

そこで、多孔質基質上に形成されたプラズマ重合膜を物質が透過する機構を考えてみると、膜の物理構造によって次の3つの場合が考えられる。すなわち、

- [a]重合膜内を溶解拡散、
- [b]疎水性の微細孔を溶液バルクが流れる、
- [c]溶液-膜界面に存在する収着層の微細孔内流動、

である。各々の場合の膜透過機構をFig. 4-1-8に模式的に示した。

多孔性基質上に十分な厚みの重合膜が形成されている場合には、[a]が主な透過機構になると考えられる。[a]機構の膜透過の場合、特に架橋結合を多く含んだ緻密な膜内を拡散する場合には、エタノールと水の膜への溶解性差が分子径による移動速度差によってかなりの部分相殺される。このような場合、分子径が水より大きなエタノールを選択透過するには不利になる。

しかし、一見均一な重合膜もHFE-AA膜のように粒状不均一構造を含んでいるような場合には、粒界を伝って透過する可能性も考えられ、[c]機構の寄与も否定できないかもしれない。[c]機構が分離に大きく寄与する場合は、疎水性重合膜に収着層の厚さに相当するような微細な孔や間隙が存在しているようなときである。溶解・拡散モデルにおける溶解とは異なり、ここでいう収着は膜内に溶け込むことを意味するのではなく、固-液界面にできる形成される液体境界層を考えているので、分子径による拡散過程での不利を軽減できる可能性を含んでいる。

SEMなどでも観察できるようなかなり大きな孔が残存する膜では、バルクの液体流れを含む[b]機構が主に働いて、透過速度は大きい、分離係数は低くなるであろう。ただ、いずれの機構が働くときでも、エタノールと膜間の親和性、すなわち疎水性と分離性能の相関は無視できないと思われる。

PFP重合膜でも、透過成分と膜との間に選択的な相互作用が働いており、そのためこれらの機構の一つあるいは複数が同時に関与した結果、かなり大きいエタノール選択透過性が発現したのではないかと考えられた。

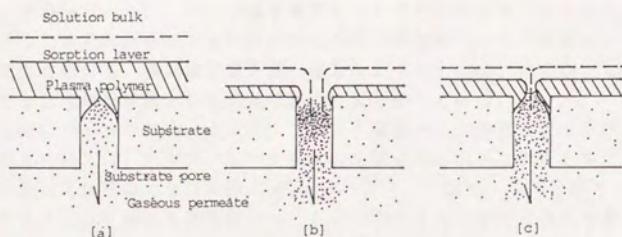


Fig. 4-1-8 多孔性基質膜上に形成されたプラズマ重合膜による分離機構モデル

§4-2. パーフロロカーボン類のプラズマ重合挙動と分離特性 (モノマー構造の効果)

4-2-1. 研究の背景と目的

薄膜の形で様々な分野へ応用するために開始されたが、金属基質-薄膜間の、特に湿潤状態における接着層の剥離や低膜生長速度といった困難な問題に直面して、あまり成功しなかった。しかし高分子膜を基質としたパーフロロカーボン系プラズマ重合膜は、前述のPFP系重合膜でもみられたように、膜生長とともに基材のフッ素化や基材-膜間の反応も進行し、基質膜と重合膜がほとんど一体化して、液体中でも剥離しなくなり、PVなど液体分離膜としては興味ある性質を持っている。

一般にパーフロロカーボン系のプラズマ重合では、重合過程のみならず、モノマーの分解や一旦生成した膜アブレーションも成膜過程に大きな影響を与える。これらの過程のバランス状態は、反応条件の W/FM パラメータ値を一つの目安として考えることができることは、既に本研究によっても明らかにされてきたとおりである。

従来、プラズマ重合はこのようなランダムな反応特性のみ強調されていたように思われるが、低 W/FM 値条件では、モノマーの構造をある程度反映した膜を形成することも可能であると考えられる。

また前節において、PFP系膜はAA-HFE混合系膜よりも疎水的な構造を持ち、キャリアーガス添加によって更に疎水化することが可能であることがわかった。しかしそれでもなお市販PTFEほどには疎水的にはならなかった。また、膜生長速度の遅い点は、反応条件を変えるだけでは改善できなかった。

そこで、PFPに加えて、TFEや比較的入手しやすいモノマーであるパーフロロプロピレン(PFPP)を用い、これらの重合挙動やモノマー構造、反応条件(W/FM 値)の膜構造や基質膜構造などの分離性能への影響を検討することにした。

4-2-2. 実験

試薬および基質膜

PFPとPFPPは、PCR社製、TFEは、高千穂化学(株)製のボンベ充填品をそのまま用いた。ただしTFEは、重合禁止剤として1%リモネンを含んでいる。

基質には前節と同じ、Brunswick Technetics社製の平均孔径0.1と0.2 μm の二種類のポリスルホン(PS)多孔質フィルター膜(厚さはいずれも約100 μm 、非対称膜)を用いた。

重合装置および製膜方法、膜構造解析

用いたRF波管型反応器、基質の処理方法などは、前節で詳述したのでここでは説明を省略する。ただし、ここで採用したRF電力は、30~100W、モノマー流量は、2~8 STP-cm³/minであった。

膜構造を調べるためのXPS測定には、島津製ESCA750型、C_{1s}ピークのデコンボリューション解析には、付属の専用データ処理装置(760型)を用いた。

プラズマ発光スペクトル

重合中のプラズマ状態の変化をモニターするために、プラズマ発光スペクトル(OES)を測定した。用いたモノクロメータは日本分光製CT-10型(1200本/mmのグレーティング)で、これに長さ約2mの導光用の石英ファイバーケーブルを取り付けて製膜位置からのプラズマ発光を導いて入射させた。なおスキャン速度は、すべて60nm/minとした。

分離性能測定

分離性能測定は、前節と同条件、同方法にて行なった。

4-2-3. 結果と考察

重合膜の疎水性と反応条件

フッロカーボン系モノマーのプラズマ重合においては、既に述べたように、重合とエッチングの競争過程の上に重合膜が形成されるという機構が最も典型的に当てはまる。それはプラズマ内のフッ素種が大きなエッチング能を持つからである。そして、二つの競争過程のバランスは、反応開始初期の系内圧力変動、あるいはハロゲン化アルカリ金属塩粉末上における生成物のIRスペクトルによって推定することができ、その結果、同じモノマーを重合させる時、 W/FM 値の近い反応条件では、バランス状態も似ていることが分かった。

それでは、モノマーが異なる場合、 W/FM によって重合膜の構造はどのように変化するのであろうか。Fig. 4-2-1には、三種類のモノマーを用いた時の W/FM 値と重合膜の元素比F/Cの関係を示した。この図は、膜のF/C比すなわち疎水性構造がモノマーの種類によらず W/FM とともに低下することを明確に示している。また変化は、低い W/FM 値の範囲で急速であり、高い条件では比較的緩やかに低下することが分かった。

一方、膜に含まれる最も疎水的な構造を持つ炭素の割合である $\Sigma[-CF_3+CF_2-]\%$ 値との関係をFig. 4-2-2に示した。この値は、F/C比とともに膜構造の疎水性を表わすものである。Fig. 4-2-1ではモノマーに依らずほぼ一本の曲線で W/FM 値依存性が表わせたが、Fig. 4-2-2ではモノマーによる微妙な違いが見られる。すなわち、TFE膜は $-CF_3$ 基や $-CF_2-$ 基を少し多く含み、PFPP膜ではフッ素があまり

結合していない炭素の割合が少なくなる傾向がみられる。

しかし、総じて元素比や $\Sigma [-CF_3 + -CF_2-]$ % 値によって比較される両重合膜の構造上の差異は、同 W/FM 条件下で形成される限り小さく、また低 W/FM 条件下に疎水性の大きい膜が形成され、このとき膜構造はより敏感に反応条件の影響を受ける。

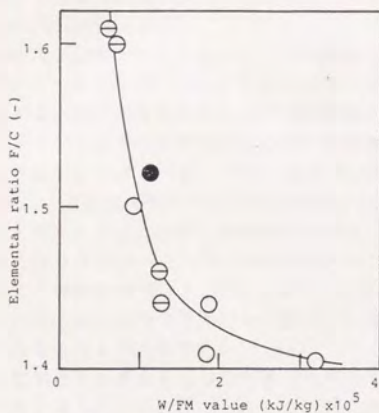


Fig. 4-2-1 XPSによる各種パーフロロカーボン系重合膜の元素比F/Cの W/FM パラメータ依存性：●PFP、⊖PFP/PTFE、○TFE

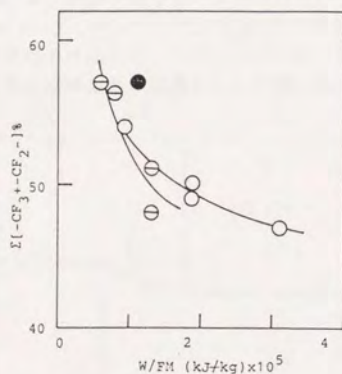


Fig. 4-2-2 XPSの C_{1s} ピークデコンボリューションによる各種パーフロロカーボン系重合膜の $\Sigma [-CF_3 + -CF_2-]$ % 値の W/FM パラメータ依存性：●PFP、⊖PFP/PTFE、○TFE

プラズマ反応系の発光スペクトル (OES)

最近、安価なモノクロメータが市販されるようになり、様々なプラズマプロセスにOESが用いられるようになった。OESは、気相化学種が励起失活に伴って放射する多数の発光線からなっており、互いに重なったりしているため、その多くは帰属することは困難であるが、プラズマ特有のスペクトルパターンを示すため状態を把握するには便利である [Pearse, Gaydon, 1976]。

Fig. 4-2-3には、PFPとTFEのOESの例を示した。当初、OESをプラズマ状態の再現性モニターとして用いることを考えたが、反応器壁に対するプラズマのエッチング作用のために、重合中予想外に大きく経時変動することが分かった。

すなわち、PFPプラズマにおける3本の強い発光線は、いずれもガラス管壁のエッチングによるフッ化シリコン (SiF 、 SiF_2 など)に起因しており [Agostino 他, 1981; 増岡, 平佐, 1983]、TFEプラズマに見られる強い1本の発光線も別のフッ化シリコン種によるものと考えられる。これらの発光線強度は、時間とともに減じ、ついにはほとんど見られなくなり300~420 nm領域に見られる弱い発光線群のみになった。この領域には、フッ化炭素種 (CF 、 CF_2 など)が発光線を持つとされており [Willard, Kay, 1982]、反応器のガラス壁が徐々に重合膜に覆われるために、フッ化シリコン種の発光が弱くなるものと考えられた。

結局、ここで観測された重合系のOESはすべてよく似た発光線を持ち、あまり特徴のないスペクトルとなった。このことはまた、パーフロロカーボン系プラズマの化学種はかなりの部分で共通であることを示すと考えられ、膜構造に関して原料モノマーの構造よりも反応条件依存性の方が大きい理由であろう。

ただFig. 4-2-2に示したように、 $\Sigma [-\text{CF}_3 + -\text{CF}_2-]\%$ 値の W/FM 値依存性には、特に低 W/FM 条件において、モノマーによる微妙な差が見られるようである。これは低エネルギー入力条件の反応では、モノマーの分解が減少した結果、モノマーの差がより気相化学種の組成に反映され、膜構造にも影響したからであると考えられる。

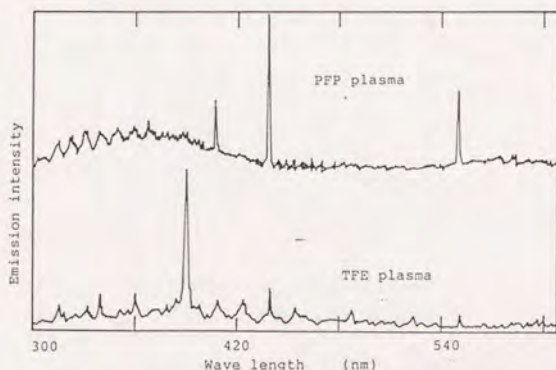


Fig. 4-2-3 パーフロロカーボン系プラズマの発光スペクトル例

W/FM値による α_{EtOH} の変化

重合(膜生長)時間を2時間として、反応条件パラメータ W/FM 値によってエタノール分離係数、 α_{EtOH} がどのように変化するかをFig. 4-2-4に示した。これらの条件で形成された膜は、堆積速度から考えて、いずれも基質膜表面の開孔部を塞ぐために十分な厚さであった。したがって、ここに示された α_{EtOH} 値は、重合膜を透過した場合の分離係数であって、開孔部を通過したときの値ではない。

すでに述べたように、このときの重合膜の元素比 F/C および $\Sigma [-CF_3 + -CF_2-] \%$ 値で比較される膜構造の疎水性度は、 W/FM 値とともに減少したので、Fig. 4-2-4から膜の疎水性度の低下とともに α_{EtOH} も減少することが分かる。

この傾向は、すでに述べたHFE-AA系やPFP系の重合膜において見出された傾向と同じである。もしこの関係がもっとも疎水的な高分子構造と考えられるポリ四フッ化エチレン(PTFE)構造でも成立するなら、 α_{EtOH} をさらに向上させるためには、一つの可能性として、均一なPTFE薄膜が基質上に形成できればよいことになる。

この場合、XPSから求まる F/C 比は2.0になるはずであるが、これまで我々が形成することができたもっとも疎水的な膜は、PFP-Ar系からの膜で約1.8であった。PTFEは、適当な溶媒系が知られておらず、キャスト法によって溶液から均一な膜を得ることはできない。また機械的な延伸によって作られている市販のPTFE膜は、延伸時に生じた多数のスリット状の比較的大きな孔を持っており、また膜自体外力によって容易に変形するため、本研究と同じ測定条件下で得られた α_{EtOH} 値はせいぜい3~4でしかなかった。

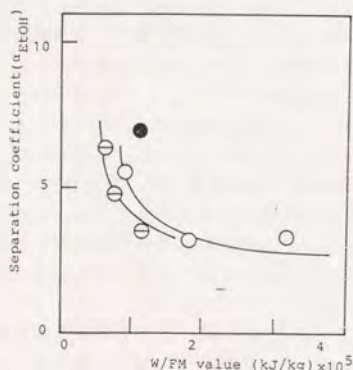


Fig. 4-2-4 各種パーフロロカーボン系プラズマ重合膜のエタノール分離係数の反応パラメータ W/FM 値依存性

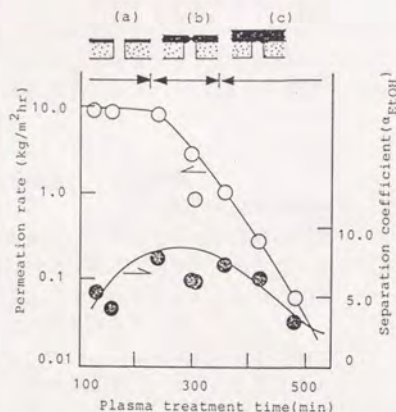


Fig. 4-2-5 PFP系プラズマ重合膜エタノール分離性能の重合時間(膜厚)依存性:
PS基質膜平均孔径 $0.2 \mu\text{m}$

プラズマ重合時間(膜厚)による分離性能の変化

これら一連の研究を開始する前には、エタノール選択透過性の高い分離膜を形成するためには、重合膜は基質膜の開孔を塞ぐに十分なだけ厚く形成する必要があり、そうでなければ供給液が漏れ出して機能を発揮できないと考えてきた。それでこれまでの議論はすべて十分な厚みで膜形成された場合に関するものであった。

Fig. 4-2-5では、孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のPS膜を用い、PFPプラズマ重合時間によって分離性能が変化する様子を調べた結果である。この結果によると、短時間のプラズマ照射で基質開孔部が十分塞がれていない分離膜でも α_{EtOH} が4~5のかなり良い分離性と $10 \text{ kg/m}^2\text{hr}$ オーダーの非常に高い透過速度 (J) を持つものが現れることがわかる。Fig. 4-2-5の上部には、基質の開孔部を重合膜層が塞ぐ様子を模式図で表わした。[a]は、膜生長が十分でなく開孔部分がかなり残存しているような膜の状況を表わしており、PVの定義によればこのような膜をPV膜と称することはできないだろう [Neel, Aptel, Clement, 1985]。

さらに長時間処理を継続すると、[b]のように、ようやく膜がほぼ開孔部を塞ぎ始めるようになるが、このとき J は減少し始めるが、 α_{EtOH} は少し増加していた。この時点で、処理時間は約220分で、生長速度からみてほぼ平均孔径 $0.2 \mu\text{m}$ に相当する重合膜が堆積していた。

重合膜が完全に開孔部を塞ぎ、さらに厚く生長するにつれて、[c]のような状態

になる。このような状況はSEMによって実際に観察され、 J は膜厚に逆比例して急速に減少するが、 α_{EtOH} は低下傾向にあるもののそれほど減少しないことがわかった。

SEM観察からここで用いたPS基質はかなり径のそろった開孔部を持つことがわかっているが、もしかなり広い孔径分布を持つ基質膜であったなら、 J も徐々に低下を始めたであろうし、このようにはっきりと分離性能の変化を捉えられなかったかもしれない。ここで注目し値するのは、[b]のような状況に相当する膜において α_{EtOH} が少し上がることである。

透過速度(J)と α_{EtOH} の関係と透過機構

Fig. 4-2-6には、同じく $0.2\mu m$ 孔径の基質を用いて、各種モノマーおよび条件下に形成された分離膜の J に対して α_{EtOH} の値をプロットした結果を示した。この図から、パーフロカーボン系のプラズマ重合によって形成された分離膜は次の三つの種類に分類可能であることがわかった。すなわち、

- [1] J 、 α_{EtOH} ともに小さい膜
- [2] J 大きく、かつ α_{EtOH} も比較的大きい膜
- [3] J は中間の大きさだが、 α_{EtOH} は最も大きい膜

である。これらの分類は、それぞれ前述の[c]、[a]、[b]のような状況にある膜に相当すると考えられた。このような意味で、重合膜の構造と分離性能の関係は各グループの膜で別々に議論する必要があるものと思われた。しかし、どのグループの膜でも、膜構造の疎水性とエタノール選択透過性の間には、何等かの相関関係があると思われる。

前節の議論においては無視していたが、通常の多孔性基質膜には孔径の分布が存在していることを考慮すると、現実のプラズマ重合分離膜上では、[a] [b] [c]の状況が同時に起こっている状態も当然考えられる。

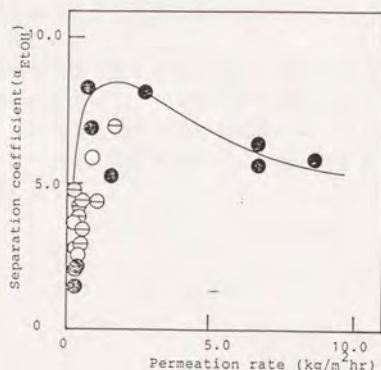


Fig. 4-2-6 種々の条件下で形成されたパーフロカーボン系プラズマ重合膜のエタノール分離係数(α_{EtOH})と透過速度(J)の関係

このような状態を模式的に示したのがFig. 4-2-7である。すなわち全透過速度 J は、次の4種類の透過機構による寄与の和で表わされであろう。

$$J = J_p + J_s + J_m + J_{ms}$$

ここで、 J_p は基質開孔部を通じた溶液バルクの流れ、 J_s は塞がりかけた微細孔を通じた膜-液界面の液側に生じたエタノールに富んだ収着層のキャピラリー流れ、 J_m は開孔部の上に堆積した重合膜を通じた拡散透過、 J_{ms} は基質非開孔部上に堆積した重合膜を通じた拡散透過である。図示したような単純なモデルを考えると、 J_p は、膜表面の開孔面積に、 J_s は開孔部の周縁部の長さ、 J_m や J_{ms} は膜厚の逆数にそれぞれ比例するものと考えられる。

これら4つの機構による全物質透過に対する各流束の寄与割合の変化を定性的な傾向として表わすとFig. 4-2-8のようになると考えられる。この図の横軸は、プラズマ重合時間、すなわち重合膜厚であり、または残存する基質開孔部の径を表わす。膜表面の疎水性が増加すると、膜-液界面にはエタノールに富んだ液側境界層、あるいは収着層が現れることは十分有り得ることである。その組成は高疎水性表面の影響を受けて、自由な気-液(固)相間の平衡から予想されるよりもエタノールに富んでいる。

基質膜の開孔部がほぼ塞がりかけて、開孔部径がこの境界層の厚さ以下になると J_p に対する J_s の寄与は相対的に低下するであろうし、この場合 J_m と J_{ms} の寄与はこれらよりも小さく、そうなれば見掛け上エタノール分離係数 α_{EtOH} が増加するであろう。このような膜はグループ[3]に属し、これ以前の大きな開孔部が残存する膜は[2]に属すると思われる。開孔部というと膜蒸留機構が連想されるが[Drioli 他, 1980, 1985; Kimura, Nakao, 1987; Mehta, 1982]、明かに膜蒸留が起ると見られるような大きな孔では、このような分離機構が働いても感知されるものではなからう。

さらに膜厚が増加すると基質表面には全く開孔部は見られなくなり、かなり緻密な重合膜や基質膜の内部における拡散では分子径の大きなエタノールが不利になり、境界層の濃縮効果は残るものの著しく減退するであろう。このような膜は、グループ[1]に含まれるであろう。

これまでの膜分離機構に関する議論では、複数の透過機構が並行して存在し得る可能性をほとんど無視してきたが、プラズマ重合膜という少し特殊な膜系においては、この点を考慮しながら膜構造と分離性能の相関関係について考察する必要があるであろう。また、重合膜構造のみならず、基質の多孔構造も膜性能に影響を与えることは、今後十分に考慮すべき点であろう。

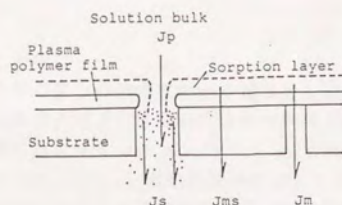


Fig. 4-2-7 多孔質基質膜上に形成されたプラズマ重合分離膜において同時に考慮されるべき4種類の透過機構

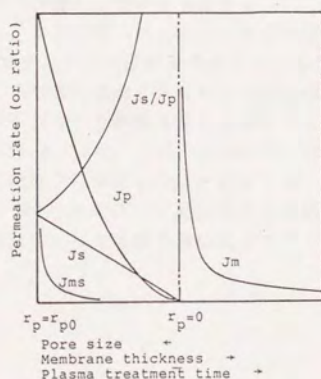


Fig. 4-2-8 多孔質基質上におけるプラズマ重合膜の生長にともなう各種透過機構の寄与状況の変化: J_p = 基質開孔部の溶液バルク流れ、 J_s = 収着層のキャピラリー流れ、 J_m = 開孔部上に堆積した重合膜を拡散透過、 J_{ms} = 基質非開孔部上の重合膜を拡散透過

§4-3. パーフロロカーボン系重合膜の非晶質吸収帯と分離性能 (結晶性重合膜の生成)

4-3-1. 研究の背景と目的

炭化水素系高分子膜にはない化学安定性や疎水性、絶縁性などの優れた特性を持つフッ素系高分子は、近年ますます広範な材料分野で利用されている。しかし代表的なフッ素系高分子であるポリ四フッ化エチレン (PTFE) には、適当な溶剤系が知られておらず [Bunn, Cobbold, Palmer, 1958]、応用分野が高分子の溶解性によって限定されてしまうこともある。工業的には PTFE の製膜には、加熱延伸や高分子粉末による抄紙などの方法が行なわれているが、この方法では多孔質の膜しか得られない [里川, 1982]。PTFE の溶媒も知られているが、溶解には高温を必要とし溶解度も低く [Symons, 1961] 製膜に用いるのは困難であろう。

一方、薄膜分野では、溶剤の不要な蒸着やスパッタリングなどによって、PTFE 薄膜を形成しようという試みが行なわれている。しかし、どちらかという破壊的であるこれらの製膜過程においては、C-F や C-C 結合の開裂によって、フッ素が失われ、分子量が低下し、架橋や分岐も起こるため、薄膜構造は PTFE とは全く異なった非晶質構造となり、耐熱性などの優れた特性も劣化する。

プラズマ重合でも、すでに述べたように、気相分解や膜のアブレーション (気固反応) などかなり破壊的でランダムな過程を包含しているため、X線回折や赤外 (IR) 吸収スペクトルによっても結晶性は全く見られず [Giegengack, Hinze, 1971]、直鎖で結晶性の PTFE とは全く異なった非晶質膜を生成するとされている [Morosoff, Yasuda, 1979; Nakajima, Bell, Shen, Millard, 1979; Hozumi, Kitamura, Kitada, 1981]。

本節では、様々な条件下に生成したパーフロロカーボン系重合膜の構造を調べるうちに、膜の IR 吸収スペクトルにおいて見出された結晶質、非晶質吸収帯群およびこれらの吸収帯強度と製膜条件、さらに膜の結晶性とエタノール分離性能の関連性について述べる。

4-3-2. 実験

重合膜は、既に述べたポリスルフォン (PS) 多孔性基質の上に形成されたものを用いた。反応装置、重合方法、用いた試薬類などについては、既に述べたので前節を参照されたい。

FT-IR スペクトルの測定は、パーキンエルマー社製 1800 型を用い、ATR 法

によって行なわれた。実際の測定では、重合膜で覆われたポリスルホン基質を 45° 反射角のKRS-5結晶に押し付け、分解能 2 cm^{-1} で10回程度の繰返しスキャンによってスペクトルを得た。スキャンを繰返しスペクトルを積算することによって、特に本研究で重要であった低波数領域のS/N比の改善が著しかった。スペクトルのベースラインの光透過率は、試料の散乱が大きく、せいぜい10%内外であったが、膜試料の面積や光学結晶に押し付ける力を調節することによって最強吸収帯ピークでも2%程度の光透過率を確保して、ピーク形状の歪みを防止するようにした。吸収帯の吸光度を比較するために、付属マイクロコンピュータによって、先ず未処理膜のスペクトルを試料スペクトルから差引き、次いでスペクトルベースラインを基準にした吸光度スペクトルに変換し、さらに 1250 cm^{-1} 付近のC-F伸縮振動吸収の吸光度を基準とした相対強度を求めた。

なおエタノール分離性能の測定は、前節と同じ方法、同じ条件(4.8wt.% 水溶液、 40°C)にて行った。

4-3-3. 結果と考察

プラズマ重合膜のFT-IRスペクトル

様々な反応条件下に生成した各種パーフロロカーボン系プラズマ重合膜の赤外吸収スペクトルを比較してみると、膜構造の微妙な違いによって、いくつかの特徴的な変化が見られる。それらの内でもっとも著しい特徴は、 1250 cm^{-1} 付近のCF伸縮振動吸収帯(νCF)の分裂である。Fig. 4-3-1.には、このような変化がもっとも顕著に現れたPFPP-Ar系の3種類の重合膜のATR差スペクトル例を市販PTFE膜のスペクトルと比較した。すなわち、PTFEのスペクトルでは、通常この νCF 吸収は2つに分裂しており、 1250 cm^{-1} 付近と比較的鋭い 1150 cm^{-1} 付近の吸収が明瞭にみられたが、PFPP重合膜では分裂していないものもあり、分裂しているものでもこの両者の吸収強度比が異なる膜が得られた。また、あまり目立たないが $1000\sim 450\text{ cm}^{-1}$ の弱いいくつかの吸収でも膜によって強度比が変化していることがわかった。

今のところ、これらの膜構造に関係したスペクトル変化の原因を明確に帰属することは非常に困難であるが、PTFE吸収の帰属に関してはいくつかの報告が知られている。例えば、 518 cm^{-1} は CF_2 のrocking振動、 627 と 639 cm^{-1} は同じくwagging振動とされ [Araki, 1967; Brown, 1964]、既知の3種類の固相間の相転移に伴って強度変化することが知られている。また 770 cm^{-1} 付近の吸収は、いわゆる非晶質吸収帯として有名である [Miller, Willis, 1956]。

他のフッ素系高分子のIRスペクトルを調べてみると、PFPP-PTFE共重合体に見られる νCF は、強強度で幅広い吸収帯であり、これはちょうどプラズマ重合膜に見られる吸収帯の特徴と同じである。この共重合体は、PFPP成分による $-\text{CF}_3$ 基がパーフロロカーボン主鎖から突き出た構造を持ち、分岐鎖の多いプラズマ重合膜の構造によく似ている [Rice, O'Kane, 1976]。またこの共重合体の 980 cm^{-1} 付近の吸収は、-

CF₃基の振動によるものではないかと考えられている。

これらプラズマ重合膜のIRスペクトルには、市販構造既知のパーフロロカーボン系高分子に類似の吸収帯がいくつか見られることがわかった。

IRスペクトル吸収帯強度における相関関係

Fig. 4-3-2. と Fig. 4-3-3. には、1250 cm⁻¹付近の吸光度 [A(1250)] を内部標準とした1150 cm⁻¹および980 cm⁻¹の吸光度と770 cm⁻¹付近の非晶質吸収帯の吸光度の相関をそれぞれ示した。

これらの結果から、770 cm⁻¹と980 cm⁻¹の吸収帯の間には正の相関が、1150 cm⁻¹帯とは全く対照的に負の相関関係があることがわかった。ちなみに、これらの相関における決定係数値は0.7~0.8の間であり、かなり強い相関関係であると言える。値のばらつきは、分離測定操作上の問題などによるのかもしれない。

非晶質部分の増加に伴う980 cm⁻¹帯強度の増加は、吸収の帰属が正しいとすると、分岐すなわち末端基の増加によって非晶質化したとして説明できる。また、1150 cm⁻¹帯の変化はこれがPTFE類似の結晶質吸収帯であると考えられる。

反応条件と ν CF吸収帯の分裂

Table 4-3-1. には、PFP系およびPFP-Ar系の反応条件 (W/FM) とこの結晶質吸収と考えられる ν CF帯の分裂すなわち1150 cm⁻¹吸収出現の状況をまとめて示した。この結果から、一般に低い W/FM 値条件にて生成した重合膜において、 ν CFの分裂がみられる傾向があり、またArキャリアーガスの添加や基質の前面にシールド物を置くことによっても分裂は見られることがわかった。

同表には、XPSにおけるC_{1s}ピークのデコンボリューション解析から求められた $\Sigma [-CF_3+/-CF_2-]$ %値とともに $(-CF_3/-CF_2-)$ 比も示されているが、 ν CF帯分裂の見られる膜において-CF₃基の割合が低下していることが明らかである。しかし、我々が得た膜の中で、もっとも低い $(-CF_3/-CF_2-)$ 比を示したもののでも0.33であり、PTFEに比べるとなお分岐構造の密度は高いことがわかった。ただ、これでも3個の-CF₂-炭素に対して1個の-CF₃基ということになり、単純にプラズマ重合膜にPTFE類似の結晶構造が含まれると推定するには、多過ぎると言わざるをえない。こうした矛盾を説明するには、重合膜中に結晶部分と非晶部分がモザイク状に堆積しているといった特殊な状況を考慮する必要がある。

また、PFP以外のパーフロロカーボン系において ν CF吸収の分裂が現れる条件を示したのが、Table 4-3-2. である。この結果もやはり、低い W/FM 値条件において形成された重合膜において、 ν CF吸収帯の分裂が現れやすい傾向を示唆しており、分岐や架橋構造の密度が原料モノマー構造によって異なるのであろう。

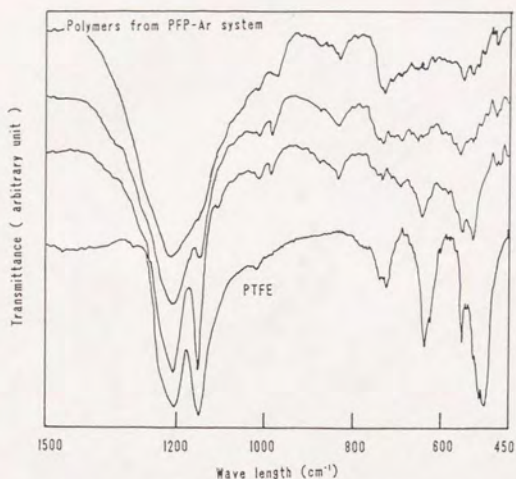


Fig. 4-3-1. PFP-Ar系プラズマ重合膜のFT-IR-ATRスペクトル：
市販PTFE膜（住友電工製フロロポア、平均孔径 $1\mu\text{m}$ ）のスペクトルを比較のために示す。

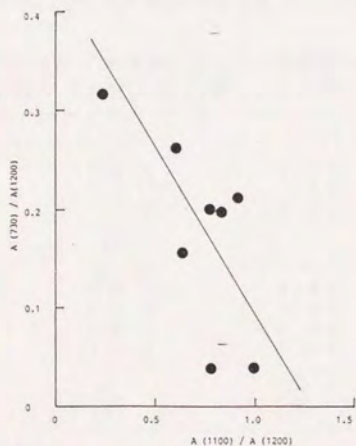


Fig. 4-3-2. 1150 cm^{-1} 吸収帯の吸光度と 770 cm^{-1} 付近（非晶質吸収帯）吸光度の
相関：ただし 1250 cm^{-1} 付近の吸光度 $[A(1250)]$ を内部標準とす。

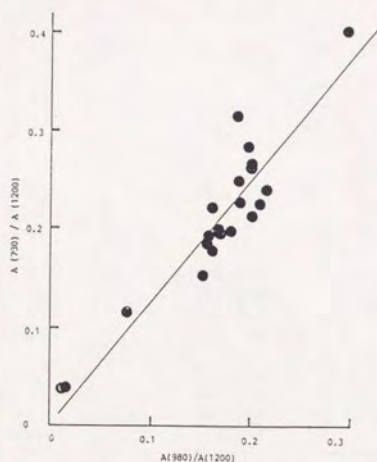


Fig. 4-3-3. 980 cm^{-1} 吸収帯の吸光度と770 cm^{-1} 付近(非晶質吸収帯)吸光度の
相関: ただし1250 cm^{-1} 付近の吸光度 [A(1250)] を内部標準とした。

Table 4-3-1. 反応条件 (W/FM) と νCF 吸収帯分裂の出現の関係

Monomer	W/FM^* (kJ/kg)	$\Sigma [-\text{CF}_3 + -\text{CF}_2-]\%$	$(-\text{CF}_3/-\text{CF}_2-)$	$\nu\text{CF-split}$	Remarks
<u>PFP</u>					
(80)**	2	$\times 10^5$	—	—	No
(100)	1.4	56.4	0.58	No	
(200)	0.4	54.2	0.48	Yes	
(200)	0.4	69.7	0.33	Yes	Downstream
<u>PFP - Ar</u>					
(80+20)	2.0	—	—	No	
(80+40)	1.9	—	—	No	
(100+50)	1.3	58.7	0.62	No	
(100+100)	1.2	60.0	0.56	No	
(100+150)	1.0	58.5	0.59	No	
(100+200)	0.8	60.5	—	0.45	Yes
(100+100)	1.2	—	—	Yes	Shield cage
(100+100)	1.2	—	—	Yes	Shield plate

*) RF wattage = 40W

**) Gas pressures (μmHg)

Table 4-3-2. PFP以外のパーフロロカーボン系プラズマ重合における ν CF吸収帯分裂の出現状況

Monomer	W/FM ($\times 10^5$ kJ/kg)	ν CF-split	Remarks
<u>PFP</u>			
	0.3	Shoulder	Diffusion ^{*)}
	0.5	No	Diffusion
	1.3	No	Diffusion
	0.3	Yes	Diffusion
	0.5	No	Diffusion
	0.9	No	Diffusion
	0.3	Shoulder	
	0.5	No	
	0.9	No	
<u>TFE</u>			
	0.8	Yes	Diffusion
	1.7	Shoulder	Diffusion
	1.8	Shoulder	Diffusion
	3.2	Shoulder	Diffusion
	0.8	Shoulder	
	1.7	Shoulder	
	1.8	Shoulder	
	3.2	Shoulder	

*) Monomers were plasma-polymerized under diffusion conditions through polysulfone substrate. (次章参照)

重合膜の結晶性とエタノール分離性能

以上、各種反応条件下に形成された膜のIRスペクトルから、非晶質膜しか形成しえないと言われてきたプラズマ重合膜にも、結晶性領域が存在することが示唆されたが、エタノール分離性能との関連については、Fig. 4-3-4およびFig. 4-3-5、Fig. 4-3-6にはそれぞれ 770 cm^{-1} 、 980 cm^{-1} 、 1150 cm^{-1} 付近における相対吸収強度とエタノール分離係数 α_{EtOH} の関係を示した。前二者では吸収強度増加に伴って α_{EtOH} も減少する傾向が認められる。 1150 cm^{-1} 帯については、分裂の見られた膜が比較的少なく強度との明瞭な相関は見られないが、ほとんどの膜で α_{EtOH} が高いことは注目値する。

結晶性の膜では、F/C比や $\Sigma[-\text{CF}_3+-\text{CF}_2-]\%$ 値も高いと考えられるので、こうした相関関係を結晶性と直接結び付けることはできないかもしれないが、 α_{EtOH} の高い膜の一つの目安にはなるものと考えられる。

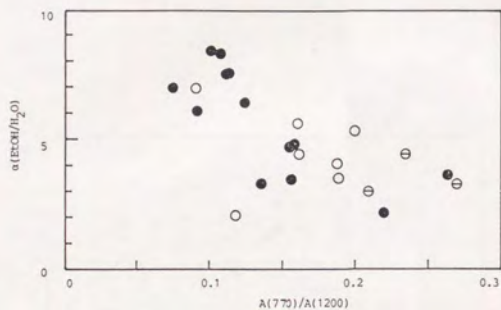


Fig. 4-3-4. エタノール分離係数 α_{EtOH} と 770 cm^{-1} 付近の相対吸光度 [$A(1200)$; 1200 cm^{-1} 帯強度基準] の関係 : ●; PFP系膜、○; PFPP系膜、⊖; TFE系膜

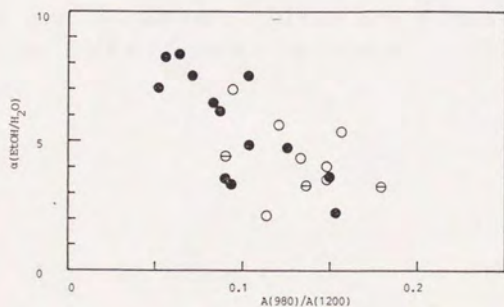


Fig. 4-3-5. エタノール分離係数 α_{EtOH} と 980 cm^{-1} 付近の相対吸光度 [$A(1200)$; 1200 cm^{-1} 帯強度基準] の関係 : ●; PFP系膜、○; PFPP系膜、⊖; TFE系膜

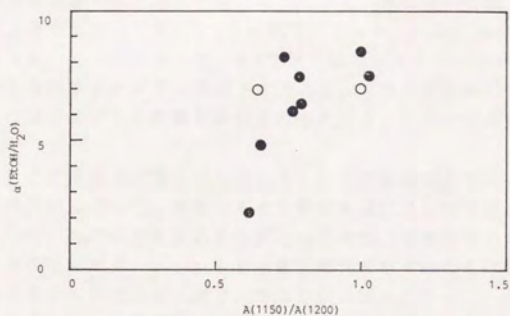


Fig. 4-3-6. エタノール分離係数 α_{EtOH} と1150 cm^{-1} 付近の相対吸光度 [A(1200); 1200 cm^{-1} 帯強度基準] の関係: ●; PFP系膜、○; PFPP系膜

第4章の結論

重量法によってPFP膜生長速度を測定したところ、PS膜上の生長速度はアルミニウム箔上より一桁大きくなった。これは、多孔質膜では膜内部にまでフッ素が浸透してフッ素化が起きているためと考えられた。

PFPプラズマにArキャリアガスを添加すると、プラズマが十分下流まで拡大され、膜生長速度を低下させずに、均一なPFP重合膜が形成できた。また、キャリアガスを少量添加すると膜のF/C比が増加するが、大量に添加すると再び減少することが分かった。この理由として、ArがRF波エネルギーを吸収して全体としてPFP分子に与えられるエネルギーが低下すること、プラズマ領域における分子の平均滞留時間が短くなるためフッ素脱離が抑制されること、などが考えられた。

またPFP系膜の分離性能に関して、以下の結論が得られた。

基質膜孔径によって、分離はあまり影響を受けないが孔径の小さい方が安定した分離性を示した。孔径の大きな膜を基質とした場合、基質表面の開孔を塞ぐまで重合しても、Jあまり低下せず、 α_{EtOH} も若干低下傾向を示すもののほとんど低下しなかった。

透過速度が比較的小さい膜で、やはり膜の疎水性と α_{EtOH} の相関関係が見られた。ちなみに膜の疎水性を示すパラメータとしてXPSによるF/C比とともに $\Sigma[-\text{CF}_3+(-\text{CF}_2-)]\%$ が提案されたが、 $\Sigma[-\text{CF}_3+(-\text{CF}_2-)]\%$ 値が60%以上の高疎水性膜では α_{EtOH} が8近くまで向上した。

これらの結果を説明するために、次の三つの膜透過機構を提案した。
すなわち、[a]重合膜内を溶解拡散、[b]疎水性の微細孔を溶液バルクが流れる、[c]溶液-膜界面に存在する収着層の微細孔内流動、であり、PFP重合膜でも、透過成分と膜の間に選択的相互作用が働き、このためこれらの機構のどれか一つあるいは複数が同時に関与して、エタノール選択透過性が現れたと考えられた。

W/FM 値とともに膜の疎水性は急速に減少したが、あるレベル以上ではほとんど変化しなかった。また膜の疎水性には、モノマー構造よりも重合条件(W/FM)の方が大きく影響し、同 W/FM 条件で形成された膜の疎水性は似ていることがわかった。

ただ、低 W/FM 条件下で重合した膜では、 $\Sigma[-\text{CF}_3+(-\text{CF}_2-)]\%$ 値に関してモノマー構造による差が比較的顕著に現れた。これは低エネルギー入力で反応するためモノマー分子の分解が低下したためと考えられた。

パーフロロカーボン系プラズマのOESでは、反応開始初期においては、比較的弱いフッ化炭素系の種(CF、CF₂など)による発光線に、フッ化シリコンに特徴的な強い発光線が重なっており、膜生長とともにエッチングが減ると後者の発光線は強度低下することがみられた。定常状態では、いずれのパーフロロカーボンプラズマも似通ったOESを示し、気相化学種がほぼ共通であることを示唆している。

PFP系以外のパーフロロカーボン系膜の分離性能に関して、以下の結論が得られた。

0.1 μ m 孔径のPS基質膜を用いて、この上に開孔を塞ぐに十分な厚さにPFPやTFE系の重合膜を堆積させたと、膜形成時の反応条件パラメータ W/FM が高いほど、分離係数 $\alpha_{E/OH}$ は減少することが分かった。これは、HFE-AA系やPFP系において見られた膜構造の疎水性と $\alpha_{E/OH}$ の相関関係が、ここで用いたTFEやPFP系膜でも成立することを示す。

また多孔性基質上での膜の生長に伴う分離性能変化を調べたが、生長初期には透過速度 J は $10 \text{ kg/m}^2\text{hr}$ 程度でほとんど変化せず、膜が開孔部を塞ぎ始めた時点から急速に減少し始めた。一方、 $\alpha_{E/OH}$ は若干増加した後に減少し、膜が孔を塞ぎ始める時点で極大値を持つことが分かった。

さらに各種パーフロロカーボン系で反応時間を変えて膜を作成、 J - $\alpha_{E/OH}$ の関係をプロットしたところ、膜を3つのグループに分類できることが分かった。すなわち、[1] J 、 $\alpha_{E/OH}$ もともに小、[2] J 大きく、かつ $\alpha_{E/OH}$ も比較的大、[3] J は中間的だが、 $\alpha_{E/OH}$ は最大、の3グループであった。これらのグループは、それぞれ前述の重合膜の発達段階に対応するものと考えられた。

さらに、多孔性基質膜の孔径には分布があるのが普通であり、膜生長段階が1つの膜で混在することは十分考えられ、膜透過部分によって4つの機構が考えられた。今後さらに分離性能を向上させるには、各透過機構や基質多孔構造なども含めて検討する必要がある。

これらパーフロロカーボン系プラズマ重合膜のIRスペクトルにおいて、ポリ四フッ化エチレン(PTFE)に見られる 770 cm^{-1} 付近の非晶質吸収帯を見出した。

膜形成条件によっては CF_2 振動吸収 (1250 cm^{-1} 付近) が分裂 (1150 cm^{-1}) するものがあり、これが結晶性PTFEでも見られ、また非晶質帯強度の増加とともに減少することから結晶性の吸収帯であることが新たに明らかになった。

$-\text{CF}_3$ 末端基と帰属されていた弱い吸収 (980 cm^{-1} 付近) も非晶質吸収帯であることを見出した。これは、分岐や架橋構造の生成によって結晶領域の発達が阻害されることを示すものである。

これらの吸収帯は、パーフロロカーボン系膜において一般的に現れ、特に結晶性の比較的高い膜は、 W/FM 値の低い条件やアルゴンキャリアを加えたり、プラズマ励起と基質の間にシールドを置いた系で生成しやすいことがわかった。

膜の結晶性とエタノール分離係数の関係は、膜のF/C比や $\Sigma[-\text{CF}_3 + -\text{CF}_2-]\%$ との関係と本質的に同じものと考えられ、高分離性能膜の一つの目安となるものと考えられる。

第5章 基質膜構造および 重合法の改良

§5-1. パーフロプロパンプラズマ重合における四フッ化エチレン添加効果 と分離性能 (基質膜構造の改良)

5-1-1. 研究の背景と目的

これまで検討してきたパーフロロカーボン単独系の膜生長速度は、同じ W/FM 値条件下では $HFE < PFP < TFE < PFP$ の順番になることがわかった。また、膜構造に関しては、反応条件の影響がより大きいことがわかった。ただ、低 W/FM 値条件においてはモノマーによって膜の構造も影響を受け、概略この順に分岐・架橋構造が減少するものと考えられた。ただし、この順番にフッ素置換されていない炭素が増加する傾向も見られ、必ずしもこの順に膜の疎水性が増加するとは言えない。

今までに作成されたもっとも疎水的な構造の膜では、IRスペクトルは非常に $PTFE$ に似ており、約 1.8 の F/C 比を示したが、 $(-CF_3/-CF_2-)$ 炭素比は約 0.3 と分岐構造をかなり含むことがわかった。

また膜構造は、重合膜に直接取込まれないキャリアーガスの混合によっても大きく変化することが PFP 重合系において明らかになった。すなわち、 Ar ガスを添加することによって、ラジオ波の一部を Ar が吸収してモノマーに与えられるエネルギーを低下させるとともに、気体線流速を増加させてプラズマ領域でのモノマーの滞留時間を減らすと考えられ、このため PFP の過度な分解(脱フッ素)が抑制された結果、 $PTFE$ 類似の IR スペクトルを与える膜を形成することができた。このような効果は、質量分析装置においても利用されており、メタンガスなどで希釈した試料ガス(S)を電子衝撃することによって S 分子の分解が抑制され、分子イオンの収率が格段に向上する化学イオン化が行われている[中田、1977]。

本節では、同じパーフロロカーボンモノマー同士($PFP-TFE$)の混合重合系では膜構造はどのように変化するかを検討する。炭化水素どうしの混合系では、より反応性の基を含むモノマーが選択的に重合する傾向が知られており、重合だけでなく分解の寄与も大きいフロロカーボン重合系ではそれほど単純ではないかもしれない。もしキャリアーガスのような効果が期待できるとすると、少量成分の分解が抑制されたり、膜にも両者の構造が混合されると予想され、膜構造制御の面から非常に興味深い系であると考えられる。

また本節では、基質前面にシールドを置いたときの効果についても検討した。シールドは、プラズマ領域と成膜領域を分離するものと考えられ、プラズマのエッチング作用を減らすことが期待される。

5-1-2. 実 験

用いた反応器は、Fig. 4-1-1 aにすでに概要図を示した。シールドを用いた場合は、電極下流側に垂直に立てた基質から上流へ4cmのところにポリエチレン製の円形シールド板をやはり垂直に立ててガス流れをさえぎるように置いた。いわゆるファラデーケージ(接地した金属の網)で基質を覆うことによってその表面には比較的フッ素含有量の高い膜が生成することは報告されている[Pender, Shen, Bell, 1979]。ここで用いたシールドは絶縁体であるので厳密に言うと状況は異なるが、基質近傍のプラズマは明かに薄くなっていることが観察された。

基質は、これまでとは違ってテルモ(株)製の平均孔径0.1 μm のポリプロピレン(PP)製多孔質膜(厚さ120 μm)を用いた。走査電顕(SEM)による観察によると、この基質膜は、これまでのPS膜と異なり、等方的なスポンジ状構造からなり、表面に凹凸や開孔部が非常に多く見られた。このような膜を用いる理由は、前節までの分離機構に関する考察から、疎水膜-水溶液界面における富エタノール層の存在が示唆され、開孔部の多い基質膜において分離性能が高まる可能性が考えられたからである。

なお膜のキャラクタリゼーションに用いたXPSやIRスペクトル測定装置、SEMなどは前節までと同じである。ただしPV性能は、二種のエタノール濃度(4.8と1.0wt.%)に対して、温度28°Cにて測定された。

5-1-3. 結 果 と 考 察

PFP-TFE混合系の膜生長速度

Fig. 5-1-1.には、基質の位置における膜生長速度のTFE/PFP分圧比依存性を示した。このときのRF電力は25W、PFP分圧は70 μmHg 一定とし、TFEの分圧のみを変化させた。PFPのみでは、膜生長速度は非常に遅いが、TFE分圧の増加とともに増加するが、TFE/PFP比が1以上になると生長速度の増加も頭打ちになる傾向がみられた。

またシールドを置くと、膜生長が急激に低下したが、このとき基質表面まで拡大していたプラズマが一部さえぎられて、基質近傍における発光強度が著しく低下することが観察された。前節のIRスペクトルでは、シールドによってPTFE特有の νCF 吸収帯(1250 cm^{-1} 付近)の分裂がみられたので、生長は遅いが疎水性の大きい重合膜が生成しているものと思われる。

TFE/PFP分圧比による膜構造の変化

XPSによって分析した膜表面のF/C元素比のTFE/PFP比依存性をFig. 5-1-2. (無シールド条件)に示した。図中の数字は、プラズマ重合時間である。1時間の重合では凹凸の多いPP基質表面は、完全に重合膜によって覆われていないためF/C比は低くなった。しかし2時間以後は完全被覆されたためにF/C比の時間変化はなく

なった。この結果で興味深いのは、TFE/PFP比によってF/C比があまり変化しなかったことである。

C_{1s}ピークデコンボリューションによって膜構造をさらに詳しく調べた結果を、

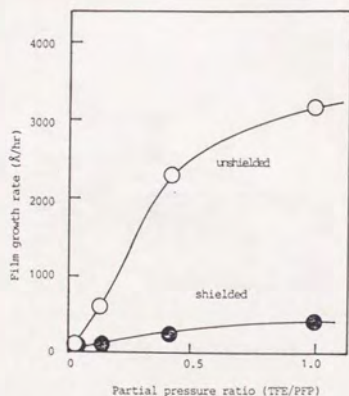


Fig. 5-1-1. 膜生長速度のTFE/PFP分圧比依存性：RF電力=25W、PFP分圧=70 μ mmHg一定

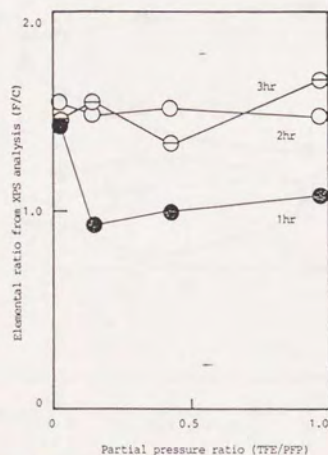


Fig. 5-1-2. XPSによる膜表面のF/C元素比のTFE/PFP分圧比依存性(無シールド条件)：図中数字は、プラズマ重合時間。

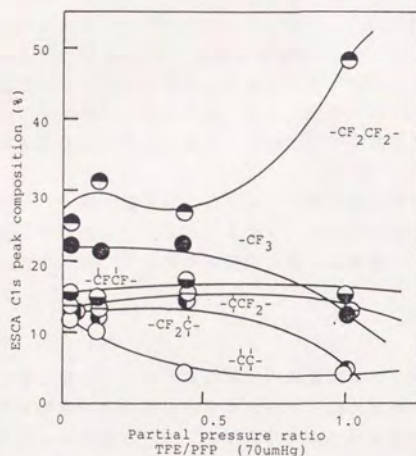


Fig. 5-1-3. C_{1s} ピークデコンボリューションによる膜構造のTFE/PFP分圧依存性： 無シールド条件、PFP分圧=70 μ mHg、25 W

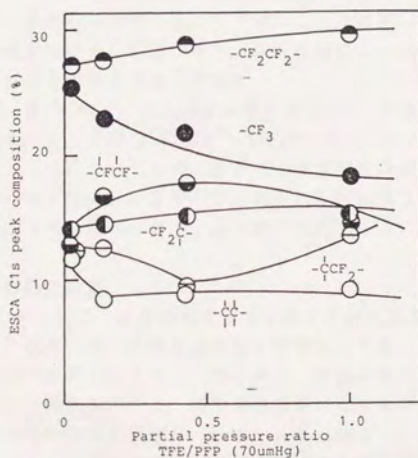


Fig. 5-1-4. C_{1s} ピークデコンボリューションによる膜構造のTFE/PFP分圧依存性： シールド条件、PFP分圧=70 μ mHg、25 W

Fig. 5-1-3. (無シールド条件)およびFig. 5-1-4. (シールド条件)に示した。

無シールド条件下では、 $-CF_3$ 成分以外は比較的变化に乏しい結果になった。しかしTFEの添加によって、 $-CF_3$ 成分が低下し、 $-CF_2$ -成分の割合が増していることに注意すべきである。また $-CF_2$ -の増加傾向は、シールド条件下でさらに顕著になった。特に、分圧比が1において生成した膜の $(-CF_3/-CF_2-)$ 比は、これまででもっとも疎水的な膜の一つになるものと思われた。またこのときの $-CF_2$ -成分の割合はTFE単独の反応でもみられなかったほど高く、明かにTFEの分解が抑制されていることを示している。

この時のシールド板の効果は、プラズマの高エネルギー自由電子や活性フッ素種と重合膜の直接反応が低減されることによって、膜のエッチングやフッ素脱離が減少するためであろう。このため、フッ素が大幅に欠損した構造($=C-C=$)が著しく減少している。

分離性能

このような重合膜をシールド条件下にPP基質上に3時間生長させた分離膜について、典型的なPV性能の経時変化例を未処理PP膜の結果と対照させてFig. 5-1-5.に示した。この図からわかるように、未処理PP膜には短時間で水溶液が浸透して(透過速度Jが急上昇)、分離性が消失するのに対して、PFP-TFE系重合膜を形成した膜では安定したJを示し、また今までになく高い分離係数($\alpha_{EtOH}=15$ (初期値)~12)を保持する。これは、4.8 wt.%エタノール水溶液に対する結果であるが、1 wt.%の低濃度溶液を用いると、 α_{EtOH} は初期に3.4まで増加することが見られたが、この値は時間とともに低下し、最終的には約1.2にまで減少し、Jに関しては、最初から約0.1 kg/m²hrとあまり時間変化は見られなかった。また初期の α_{EtOH} 値を除いて、エタノール濃度は分離性能にあまり影響を与えなかった。

Fig. 5-1-6.には、1 wt.%溶液に対する α_{EtOH} (定常値)のモノマー混合比による変化を示したが、TFE/PFP比とともに増加する傾向が見られる。これはやはり膜構造の疎水化とともに α_{EtOH} が増加することを示すものと考えられる。

一方、シールド板の無い条件下に作成された分離膜では、 α_{EtOH} は約4とあまり高くなかった。この理由については、膜の物理構造とともに後述する。

SEMによる分離膜の観察

Fig. 5-1-7.には、重合膜を生長させたPP基質膜表面のSEM写真を示した。これまで用いたPS膜では、表面が比較的平滑であって開孔部は所々に点在するのみであったが、このPP膜表面は非常に凹凸が多く、全面に開孔部が高密度に分布しているのが見られる。シールド条件では、膜生長速度がかなり低下するので、3時間処理後の膜でも膜表面の凹凸はかなり残存している。しかし無シールド条件下に作成された分離膜では、重合膜が厚く堆積しているため開孔部は重合膜で覆われ、表面の凹凸もほとんど見えない。

このような基質膜を用いたのは、前節までの結果を踏まえた分離機構に関する考察から疎水性膜-水溶液界面における富エタノール層の存在が示唆され、これを効果的

に集めることによってエタノール分離性能が改善できる可能性が考えられたからであるが、前述のように、シールド条件で作成された膜については、 α_{EtOH} 値がかなり向上したことから、このような推論は一応成り立つものと考えられる。無シールド条件で形成した膜については、疎水性が低下しており、また重合膜が厚すぎたために分離に有効な薄い膜に覆われた微小孔が無くなって α_{EtOH} が低下したのであろう。

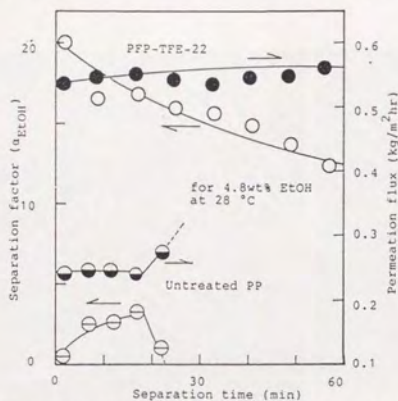


Fig. 5-1-5. PP多孔質膜を基質としたPFP-TFE系重合膜の分離性能 (未処理膜との比較)

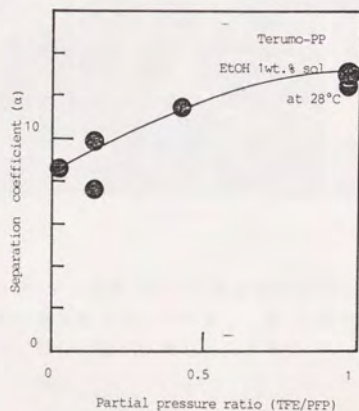


Fig. 5-1-6. には、1 wt.%溶液に対する α_{EtOH} (定常値)のモノマー分圧比 (TFE/PFP)による変化

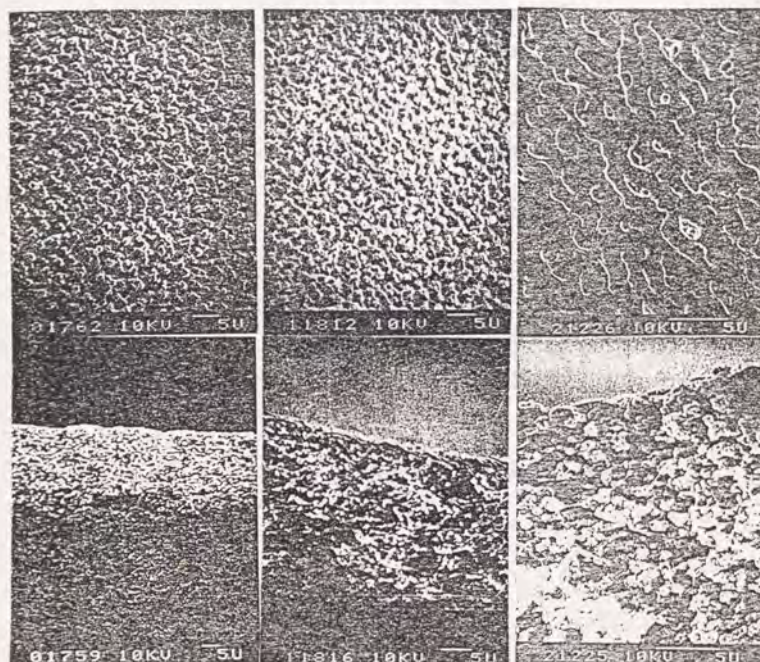


Fig. 5-1-7. PFP-TFE系プラズマ重合膜が堆積したポリプロピレン多孔性
基質膜表面の走査電子顕微鏡写真：(左)未処理，(中) (PFP/TFE)=1，シールド
条件，(右) (PFP/TFE)=1，無シールド条件 (いずれも25W，3時間重合)

§5-2. 拡散重合による膜形成とエタノール分離性能 (重合方法の改良)

5-2-1. 研究の背景と目的

パーフロロカーボン系モノマーのプラズマ重合では、気相におけるモノマー分子の分解反応によるフッ素脱離やこれによって生じたフッ素系化学種による重合膜のエッチングなどによって、膜のフッ素含有量低下が起りやすい。したがって、エタノール分離係数の高い分離膜を形成するためには、あえて膜生長速度が遅く、 W/FM 値の低い条件を選択する必要があった。しかしこれでは生産性の面で非常に不利である。

そこで本節では、モノマーの重合効率を高めて、膜生長速度を向上させつつ、フッ素脱離を低減させることを目指して、重合法の改良を試みた。これがすなわち拡散重合である。

拡散重合については、すでに特許文献[増岡, 平佐, 須田; 1983]に述べられているが、基質膜の一方の面からモノマーを拡散させながら、もう片方の面にプラズマを照射しながら重合層を形成する方法である。この製膜方法は、均質膜でも、多孔質膜でも、基質膜内をモノマーが拡散できれば、物理的・化学的に非常に緊密に基質膜表面に接着された非対称構造膜を形成できる。なぜならば、プラズマ内の活性種や真空紫外領域の光を含むプラズマ発光の作用によって、プラズマ照射されている側の基質表面層あるいは表面近傍の気相において内部を拡散してきたモノマーが直ちに重合されると考えられ、表面層には基質高分子とプラズマ重合物が一種の相互浸透型架橋構造 (Interpenetrating Network; IPN) が形成されると考えられるからである。

実際、ポリエステルやシリコンゴム膜、あるいは多孔性のポリ四フッ化エチレン膜を基質として、ビリジンを重合させると、膜表面に酸性染料で染色可能な重合層の生成が認められている。ちなみに、同時に常法によって形成されたプラズマ重合膜では、分解によって塩基性構造がかなり失われており、染色可能層は観察されなかった。

この結果は、プラズマとモノマー分子や重合膜との接触時間が短いため、モノマーの分解が少なくなることを示しており、フッ素系モノマーに適用すれば、フッ素脱離も少なくなることが期待される。さらに、重合が基質とプラズマの界面領域のみで起るので、反応が十分速ければモノマーの重合効率は高くなることが期待される。

5-2-2. 実験

基質膜は、これまでも述べた市販のポリスルホン系多孔質膜のうち、平均孔径0.1および0.2 μm のものを用いた。モノマーとしては、市販のボンベ充填のパーフロロプロピレン (PFPP) を精製せずにそのまま用いた。

拡散重合装置の概要は、Fig. 5-2-1に示した。基質膜は、リング状の外部電極

の上流側にバイトン製O-リングシールに挟んで設置、予備排気中に膜の両側の差圧によって膜が破れないようにモノマー供給側にはガラス製の多孔質支持板を取り付けた。予備排気では、先ずこの支持板側を排気し、次いでプラズマ励起される電極側を排気した。十分真空度が上がった後、支持板側と電極側を結ぶコックを閉じてから、支持板側にモノマーを供給し始めた。ほとんど同時に、モノマーが電極側にも拡散してくるためこの部分の圧力上昇が見られた。反応圧力の設定には、このプラズマ側の圧力を用いることとしたが、拡散重合の場合、これは初期圧力にすぎない。圧力が安定した後、プラズマを励起して重合を開始したが、膜生長とともに基質膜孔が塞がれるため、この圧力は時間とともに徐々に低下した。

なおXPSおよびFTIR装置は、すでに述べたものと同じものを用いた。またPV分離性能の測定は、これまでの多くの場合と同様、4.8wt.%エタノール水溶液について40℃にて行った。

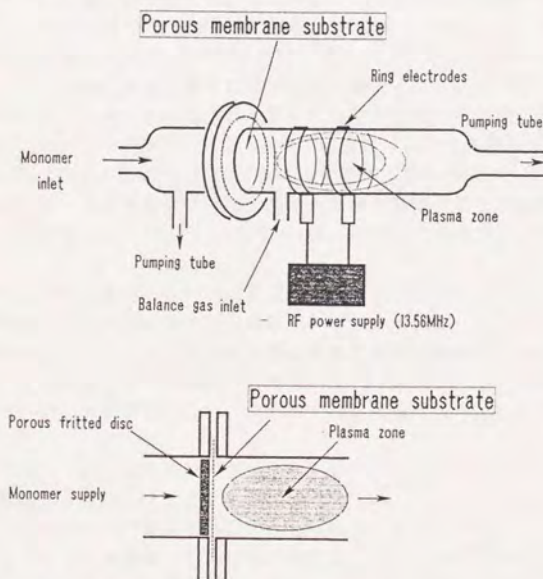


Fig. 5-2-1 拡散重合装置の概要

5-2-3. 結 果 と 考 察

XPSによる膜構造解析

拡散重合では、基質膜の内部を拡散してきたモノマーが膜表面の近傍でプラズマによって活性化され、一部はそのまま表面に重合物として堆積する。このため、反応の進行とともに、モノマーの膜透過性が変化するので、プラズマ側の気相圧力も時々刻々と変化するものと考えられ、プラズマ状態も影響を受けることになるので、膜表面には徐々に異なった構造の膜が層状に堆積して、一種の傾斜構造膜となるものと予想される。したがって、膜構造を比較するにはこの点に留意する必要がある。

Fig. 5-2-2には、電極側(プラズマ側)圧力によって重合膜構造がどの様に変化するかを示すために、XPSにおける C_{1s} ピークを比較表示した。もっとも顕著な変化は、294eV付近に見られる $-CF_2-$ 構造炭素のピークである。すなわち、高い圧力(100 μmHg 以上)条件下に形成された膜では、同ピークの強度が296eV付近の $-CF_3$ 炭素ピークに比べて高く、低い圧力(75 μmHg)条件下の膜では低くなっている。しかし、このような変化は、単純な表面元素比(F/C)からは、見出すことができなかった。

ただし、130 μmHg における膜では膜生長速度が遅くなるため、下地ポリサルホンからくる炭素のピークが大きく見られ、図中には示されていないが、硫黄元素ピーク(S_{2s})も観測された。ちなみに、このときのF/C値は、1.25で基質表面に重合膜が十分厚く形成された他の試料における1.8前後の値に比べて著しく低かった。

また同図には、重合時間によって形成された膜の構造が変化する様子も示した。それによると、時間とともに $-CF_2-/-CF_3$ 炭素の強度比が増加することが明瞭に読み取れる。

これらの結果は、最初に述べた拡散重合の挙動的特色をよく表しているものと考えられる。すなわち、重合膜生長に伴う基質膜孔径の変化によって、モノマー拡散速度(供給速度)が減少することによって、重合膜の内部に層状の傾斜構造が導入され、重合時間とともに、またはモノマー供給速度の増加によっても、 $-CF_2-/-CF_3$ 炭素比の大きい、すなわち、フッ素脱離の少ない、より疎水的な構造の膜が生成しやすいことがわかった。

また、プラズマ励起電力を85Wまで増加させた時の効果を示したのがFig. 5-2-3である。励起電力が増加したことによって、 $-CF_2-/-CF_3$ 炭素比は、減少しているが、やはり重合時間とともに増加する傾向が見られた。比較のために、同時に常法によって形成されたプラズマ重合膜の C_{1s} ピークも示したが、この条件でみるかぎり、こちらのほうが $-CF_2-/-CF_3$ 比が高いように見える。しかし289eV付近のフッ素欠乏炭素のピークの強度はより大きく、F/C比では拡散重合膜の方が疎水的であると考えられる。

さらに拡散重合膜のFT-IR吸収スペクトルをFig. 5-2-4に示した。前節において述べたような結晶性や非晶性の吸収帯群がここでも見られ、 νCF 吸収帯の分裂(結晶性)する条件については、すでに前節Table 4-3-2において"Diffusion"としてまとめたので参照されたい。IRスペクトル解析の結果を総合すると次のようになる。すなわち、(1) W/FM 値の低い条件でのみ、比較的長いフロロカーボン鎖状構造を含んで

部分的に結晶領域をなしている重合膜が形成された、(2)同時に形成された常法による重合膜では C_1F 吸収の分裂は見られず非晶性であった、(3)これらの結論は、上述のXPSによる解析結果と一致する。

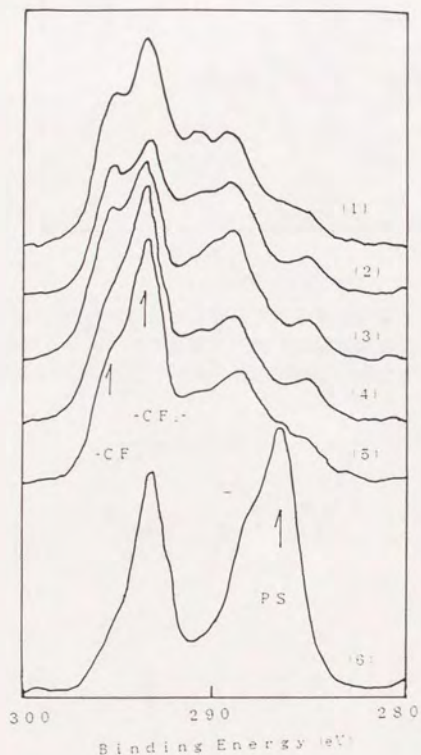


Fig. 5-2-2 パーフロプロピレン (PFPP) の拡散プラズマ重合によって形成された重合膜のXPSにおける C_{1s} ピーク形状の比較：すべて、プラズマ励起電力50W、(1) PFPP圧力=40 μmHg 、(2) 75 μmHg 、(3) 100 μmHg [(1)～(3)と(6)の重合時間30分]、(4) 重合時間=70分、(5) 90分 [(4)と(5)のPFPP圧力100 μmHg]、(6) PFPP圧力=130 μmHg ；PS=ポリスルホン基質からのピーク

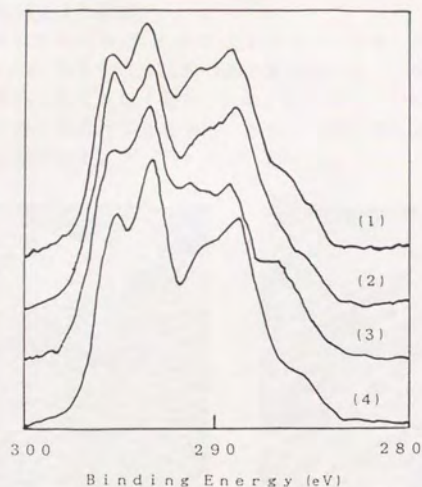


Fig. 5-2-3 パーフロプロピレン (PFPP) の拡散プラズマ重合によって形成された重合膜の XPS における C_{1s} ピークの比較: プラズマ励起電力 85 W、PFPP 圧力 90 μ mHg; (1) 重合時間 75 分, (2) 120 分, (3) 330 分, (4) 通常のプラズマ重合膜, 重合時間 120 分

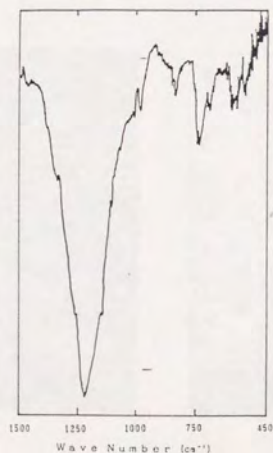


Fig. 5-2-4 パーフロプロピレン (PFPP) の拡散プラズマ重合膜の FT-IR 吸収スペクトル: PFPP 圧力 100 μ mHg、プラズマ励起電力 70 W、重合時間 30 分

拡散重合膜の走査電顕による観察

Fig. 5-2-5に走査電顕 (SEM) による膜表面の写真を示したが、この場合の基質膜は平均孔径 $0.2\mu\text{m}$ であるが、未処理の基質膜表面には、多数の微細な孔とともに、最大 $0.5\mu\text{m}$ 程度の開孔もかなり多く観察される。拡散重合した後は、微細な孔は重合膜に覆われて、まったく見られなくなっているが、大きな開孔は縮小しているが、かなり残存していることがわかる。

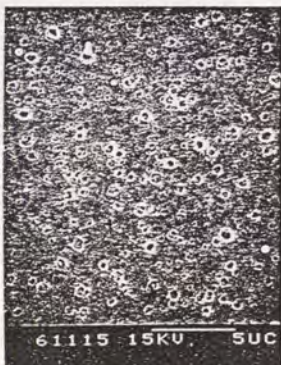


Fig. 5-2-5 拡散重合膜表面の走査電顕写真：(上) 拡散重合膜、PFFP圧力 $=75\mu\text{mHg}$ 、RF電力 $=50\text{W}$ 、重合時間 30分；(下) 未処理PS基質膜、平均孔径 $0.2\mu\text{m}$

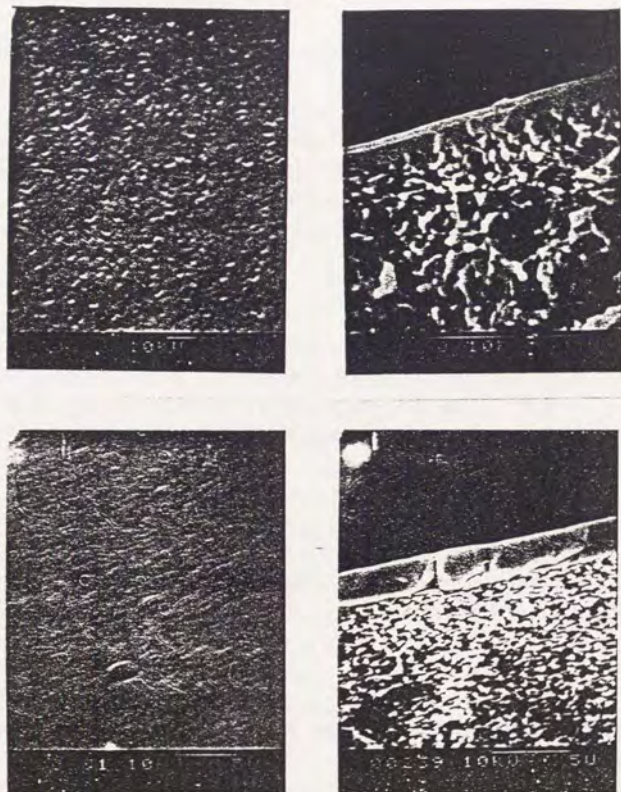


Fig. 5-2-6 拡散重合膜の走査電顕写真：PFPP圧力 $=90\mu\text{m}$ 、励起電力85W、
 (上)重合時間120分、(下)330分重合、それぞれ表面および膜断面を示す。

これは、モノマーガスが比較的大きな開孔部から噴出するため、この部分で重合膜が比較的形成されにくいからと考えられる。しかし、さらに重合を進めると、Fig. 5-2-6に示したように、大きな開孔部も重合膜で覆われることがわかる。ただし、膜断面写真には、重合膜内に逆摺りばち状の空孔があり、その上部にはなおキャピラリー状の細孔が見られ、開孔部が完全に塞がれていないことが知られる。

膜生長速度は、断面写真から、6 nm/min程度と推定されたが、この値は重合が進んで開孔部が塞がり、モノマーガスの膜透過速度が減少しても、あまり変化しないことがわかった。これは、開孔部から供給されたモノマーのみによって膜生長が起きているのではなく、すでに形成された重合膜内をモノマーが拡散することによって、膜生長していることを示唆している。一方、同時に形成された通常のプラズマ重合膜の生長速度は、4 nm/min程度と見積もられ、確かに拡散重合の方が膜生長が速い。

これらの結果から、拡散重合条件では膜生長速度が増加していることがわかる。また、拡散重合ではモノマー供給速度(拡散速度)と重合速度のバランスによっては、原理的に、モノマーの重合効率の向上も期待される。

拡散重合膜のエタノール分離性能

多くの拡散重合膜は、走査電顕によって明かに開孔部が見られたので、厳密にはPV分離膜とは言えないかもしれないが、これまでの膜との比較のために分離性能を測定した。重合開始初期の圧力の影響を示したのが Fig. 5-2-7である。ここでは30分間重合させた膜を用いた。中間的な圧力範囲で透過速度 J が低下し α_{EtOH} が増加しており、膜の疎水性と言うより、膜に残存する孔の径など物理的構造の影響をより受けているように見える。すなわち、40~75 μmHg にかけての J の低下、 α_{EtOH} の増加は、膜生長速度の増加、開孔径の減少に対応しており、75 μmHg 以上では逆に膜生長速度の低下に対応して J が増加、 α_{EtOH} が減少したものと考えられる。

そこで、重合時間や励起電力を変えてみたが、十分に膜が発達する90分、90Wでも分離性能には大きな変化は見られなかった。一般に拡散重合膜の J は5 $\text{kg}/\text{m}^2\text{hr}$ 以上と大きかったが、 α_{EtOH} は5~6とあまり高くないことがわかった。ただ、長時間重合(例えば330分)すると、 J は0.1 $\text{kg}/\text{m}^2\text{hr}$ 、 α_{EtOH} も2程度にまで低下した。

Fig. 5-2-8には、拡散重合膜による J - α_{EtOH} プロットを示した。通常のプラズマ重合膜では、中間的な透過速度を持つ膜において α_{EtOH} が高くなる傾向が見られたが、ここでは単調に増加するだけであった。このような違いは、膜の物理構造の違いに起因すると考えられる。すなわち、開孔部からのモノマーガス噴出によって、通常の膜におけるような分離に適した微細構造が生成しにくく、比較的大きな開孔部が残存するからではないだろうか。

しかし、拡散重合では膜生長が速く、しかも同等な W/FM 値を持つ反応条件下でより疎水的な膜が生成するという特徴があるので、基質の前処理あるいは分離膜の後処理として用いて製膜速度の向上を図ることも可能であろう。

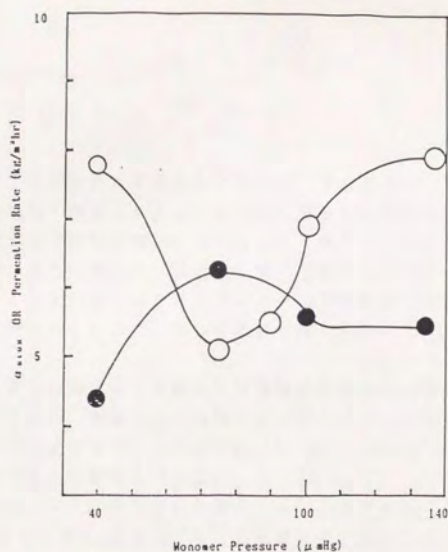


Fig. 5-2-7 拡散重合膜の分離性能に与えるパーフロプロピレン圧力の影響：
励起電力50W、重合時間30分：○= J (kg/m²·hr)、●= α_{EtOH}

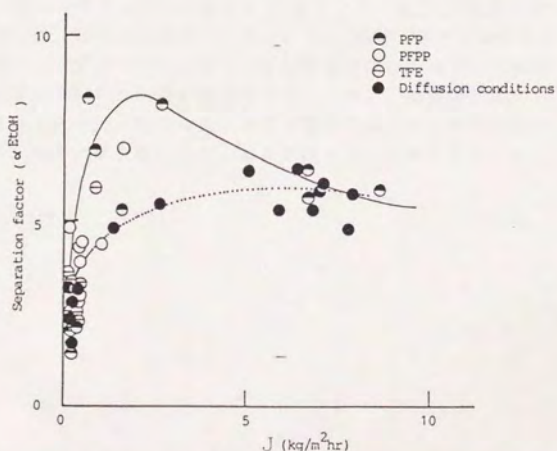


Fig. 5-2-8 各種条件にて形成された拡散重合膜と常法によるプラズマ重合膜の分離性能分布状況の比較 (J-α_{EtOH}プロット)

第5章の結論

PFPにTFEを添加することによって、重合膜中の $-CF_2-$ / $-CF_3$ 炭素比が増加して、各成分単独の重合より疎水的な構造の重合膜を形成できることがわかった。

基質とプラズマ励起領域との間にシールド板を入れることによって、膜の生長速度は低下するが、さらに疎水的な重合膜を形成できることがわかった。これは、プラズマと直接に接することによってプラズマエッチングの影響が減少したために、重合膜内のモノマー構造が保存されやすくなったためと思われる。

またこれまでの章では、平均孔径は異なるが全体的に構造の類似したポリスルホン基質膜を用いたが、本章では二種類のポリプロピレン多孔質膜を基質に用いて、非常に疎水的な膜を生成するパーフロロプロパン-四フッ化エチレン混合系による重合膜を形成し、分離性能への影響を調べた。

分離係数は、PP基質を用いた場合、 α_{EtOH} 値が初期において最高15 (4.8 wt. %エタノールに対する値)、定常値でも12程度にまで増加することを見出した(シールド条件)。一方、無シールド条件では、膜生長が速く基質表面が厚い重合膜に覆われており、 α_{EtOH} 値も4程度とあまり高くなかった。このような基質構造や膜厚の効果は、前節における疎水性相互作用による分離機構の考え方に根拠を与えるものと考えられる。

一方、基質膜の片面側からモノマーを膜内拡散させながら、もう片面をプラズマ照射して重合膜を形成する新たな製膜法(拡散プラズマ重合)を考案した。

この方法は、モノマー重合率が高い、同じ W/FM 条件における通常の重合に比べ膜生長が速い、プラズマとモノマーの直接接触がないためフッ素脱離が少なく高疎水性の膜が形成できるなどの利点が認められた。しかし、基質開孔部からモノマーを噴出させながら重合するので、大きな開孔が膜で覆われるまでに時間がかかり、膜内にも空隙を残すため、通常の重合膜に比べ分離係数はそれほど高くなかった。

第6章 研究総括および今後の課題

§6-1. 研究の総括

各章結論のまとめ

本研究は、フロロカーบอนを主体とする各種モノマーをプラズマ重合させることによるエタノール濃縮用パーバレーション分離膜の形成に関するものである。プラズマ重合では、モノマーの種類やここでは W/FM 値によって代表される重合条件によって、多様な物理・化学構造を有する高分子薄膜を形成できるため、本研究の目的の一つである膜構造と分離性能の関係を説明するには、非常に適した製膜方法であった。

本研究では、第1章 序論においても述べたように、先ずいかに再現性よく欠陥の無い重合膜(分離膜)を形成するかという問題があった。これは高度にシステム依存的であると言われるプラズマ重合では、一般的な問題である。この問題は、言い換えると、そこで用いる反応器ごと反応系を特性化する必要があるということである。

第2章で明らかになった点は、フロロカーボン系重合膜の構造再現性を評価するために、赤外吸収スペクトル(IR)とX線光電子分光法(XPS)を用いることができるということ、水素の添加によって成膜速度が改善され、膜構造制御が可能になることなどである。

第2章では、先ずIRスペクトル測定のために重合膜をサンプリングする際にアルカリ金属塩の微粉末を基質として用いる方法を開発した。この方法の利点は、気相の化学種の内、とくに塩粉末と反応しやすいフッ化シリコン類を重合膜と同時に捕捉できたことにある。フロロカーボン系のプラズマ重合反応は、安田等によって、いわゆるCAP成膜機構のモデル系として研究されているように、強いエッチング作用(アブレーション)が特徴である。この気相のフッ化シリコン類は、反応器ガラス壁のエッチング生成物であった。重合膜からくるIR吸収には、 1200 cm^{-1} 付近のCF伸縮振動帯以外にさして特徴が見られず、また膜形成条件によっても大きな変化が見られなかったため、このフッ化シリコン類による吸収の変化を比較することによって、反応再現性やエッチング反応の強度などを知ることができた。

一方、XPSは、IRスペクトルでは敏感でなかった膜構造の変化を精密に捕らえることができた。これは、電気陰性なフッ素原子が炭素に結合すると C_{1s} ピークに化学シフトが観測されるという現象によっている。このため C_{1s} ピークは位置の異なる成分ピークの重疊したものとなり、計算機によって数値的に成分ピークに分けること(デコンボリューション)によって、膜内の $-CF_3$ や $-CF_2-$ などの炭素の割合を求めることが可能になり、この割合によって表される C_{1s} ピークの形状から再現性評価が可能であることがわかった。

さらに第2章では、六フッ化エタン(HFE)重合系への水素添加効果について、成膜機構との関連で議論している。この系に上述のIRやXPSによる膜構造評価手法を適用することによって、水素が気相フッ素と反応、フッ化水素となることによってフッ素によるエッチングが抑制され、膜生長(重合)も大幅に向上することがわかった。

この現象は、先に述べたCAP機構のよいモデル反応系であり、これによって矛盾無く説明できた。しかし分離膜としては、HFE-水素系の膜は一般に脆く用いること

ができなかった。

そこで第3章では、水素の代りに水素を含むモノマーを添加することとし、これにアリルアミン(AA)を選択した。AAの添加によって、膜成長速度は著しく増加し、また極性基を含んでいるので膜構造を水素よりも広い範囲で変化させることができた。

膜の疎水性尺度として、XPS測定によって得られるフッ素/炭素元素比(F/C)をとり、エタノール分離係数(α_{EtOH})に対してプロットするとF/C比の増加とともに α_{EtOH} も増加(～6)する傾向が見られた。これは、膜内の疎水性フロロカーボン鎖構造が水中のエタノールの選択分離に寄与していることを示している。しかしAAに由来する含窒素極性基は、HFEの割合が高い条件でも疎水構造の中になんかなり残存し、F/C比をあるレベルを越えて高めることができなかった。

第4章では、パーフロプロパン(PFP)にアルゴンキャリアガスを用いることによって、さらに疎水性の膜を形成することができた。またF/C比と α_{EtOH} の相関関係がこの膜においても有効で最高8程度にまで α_{EtOH} を向上させることができた。

膜質も非常に柔軟均質であったが、成膜速度は非常に低かった。PFP以外にも、TFEやパーフロプロピレン(PFPP)重合膜についても検討したが、低いW/FM条件下に形成された膜について、疎水性が高く、 α_{EtOH} も高くなる関係が見られた。またこのような条件下に成長した膜では、しばしば結晶性領域を含むことがIRスペクトルから見出され、結晶性の膜で α_{EtOH} が高くなる傾向も見られた。高W/FM条件では、フッ素の脱離が激しいため、 α_{EtOH} も低下することがわかった。

膜の疎水性を高めることによって、 α_{EtOH} も増加することが期待されるが、プラズマ重合自体、フッ素脱離によって進行するため、膜疎水性が頭打ちになることは避けられない。そこでフッ素脱離をできるだけ抑制するために、第5章ではPFP-TFE混合系の重合を試みた。この系では、TFEの割合が増すにつれて $-CF_2-$ 鎖が伸びるという興味深い傾向を認めた。また基質構造も改良の余地があると考え、これまで用いたポリスルホン系非対称構造膜(フィルター)に代えて、ポリプロピレン製の等方的なスポンジ状構造を持つ基質を用いて分離膜を作成した。その結果、表面に凹凸の多い、比較的孔径の大きな基質を用いた場合、初期の α_{EtOH} が～15程度(定常値～10)まで向上することがわかった。

第5章では、さらに基質膜上へのモノマーガスの供給法を代えた拡散重合法による成膜も試みた。これは常法とは異なり、基質膜の裏面からモノマーガスを拡散させながら、他方の面をプラズマ照射するユニークな重合方法で、モノマーの利用効率が増すとともに、膜成長速度も著しく増加、基質と重合膜の間の結合も安定化され、従来のプラズマ重合の欠点を補う前処理方法として優れていることがわかった。

なお、Table 6-1およびFig. 6-1には、各章の結論を簡単にまとめて示したので併せて参照されたい。

Table 6-1 各章結論のまとめ

章	主 な 結 論	重 合 系 (モノマー/基質)	備 考
第2章	反応再現性の確立	TFE重合系 /アルミ箔、ガラス NaCl粉末	IR (粉末基質法) XPS (デコンポリューション)
	製膜速度の向上	HFE重合系 /アルミ箔 NaCl粉末	水素によるエッチング抑制 (CAP機構モデル) 膜構造の制御 (不飽和結合、水素取込)
第3章	膜疎水性と α_{EtOH} の関係	HFE-AA系 /PS基質	HFE/AA比による膜構造制御 XPS、IRによる膜構造評価 F/C比による α_{EtOH} 向上
第4章	アルゴンキャリアーに よる膜疎水性向上 (α_{EtOH} 向上)	PFP-Ar系 /PS基質	$\Sigma[-\text{CF}_3+-\text{CF}_2-]\%$ による α_{EtOH} 向上 (XPS) 基質膜孔径の影響 膜分離機構 (α_{EtOH} -Jプロット)
	各種パーフロロカーボン モノマーの比較	TFE、PFP PFPP系 /PS基質	反応条件の影響 (W/FM 値) 膜分離機構 (四種の透過機構) 分離性向上への指針 (疎水性相互作用の重要性)
	重合膜の結晶性	PFP系など /PS基質	IRによる非晶性、結晶性吸収 帯の発見 分離係数と結晶性の関係
第5章	基質膜の改良 (α_{EtOH} の向上)	PFP-TFE系 /PP基質	TFE添加による $-\text{CF}_2-$ 鎖の 増加 PP多孔膜による α_{EtOH} の向上
	拡散重合法 (膜生産性の向上)	PFPP系など /PS基質	基質裏面からモノマー拡散重合 膜成長速度とモノマー利用率 の向上

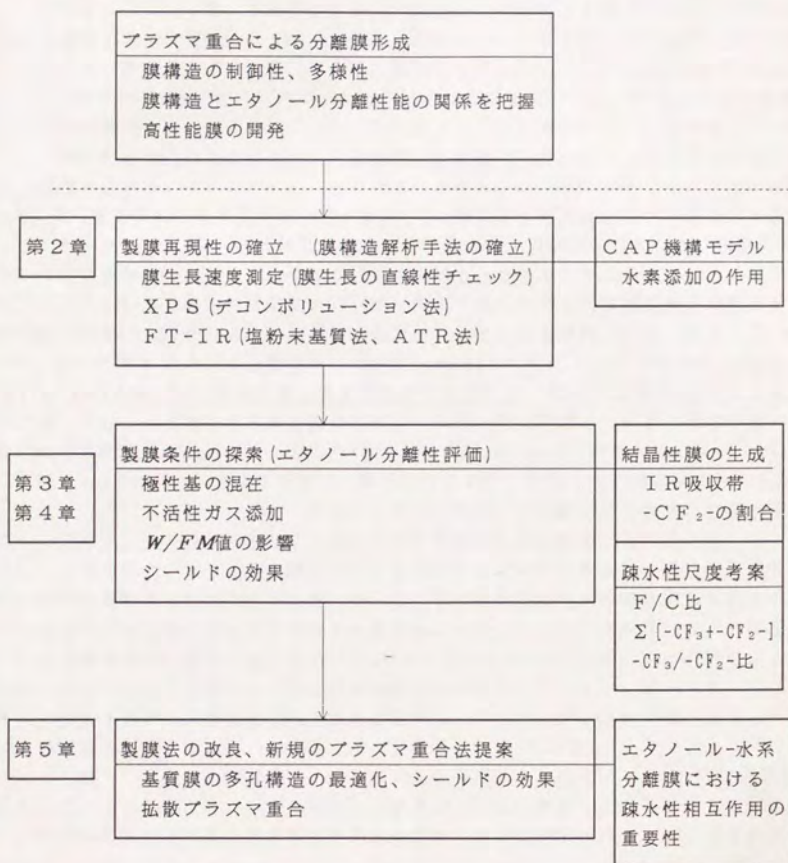


Fig. 6-1 本研究の流れと主な知見

プラズマ重合による分離膜の分離機構について

分離性能に関して、本研究から得られたもっとも重要な結果の一つは、プラズマ重合分離膜の疎水性構造とエタノール分離係数の間に、かなり高い相関関係が見られたということであった。すなわち、疎水性尺度としてのF/C元素比、あるいは $\Sigma[-CF_3+CF_2-]$ %値の高いあるいは $-CF_3/-CF_2-$ 比の低い膜において高い α_{EtOH} が現れる傾向が認められたのであるが、ここではこのような結果が得られた意味について述べる。

多孔性基質上におけるプラズマ重合膜の生長過程を考えると、概略三つの時期に分けて考えられる。すなわち、[A] 基質表面の微細孔がまだ膜によって塞がっていない時期、[B] 重合膜によって塞がりかけた時期、[C] 膜によって完全に塞がれた時期である。

そして、[A]、[B]、[C]各時期において膜透過機構が異なると考えられ、透過に寄与する分離膜部分で分類して、やはり透過の機構も三つあると考えるのが自然であろう。すなわち、[1] 重合膜内溶解拡散、[2] 膜に残存する孔を通じた液体バルクの流動とそれに続く蒸発、[3] 十分微細な細孔内壁表面上における物質移動である。最後の[3]機構は、親水性膜によるRO分離機構についてSourirajan等によって提案された *Preferential sorption model* を疎水膜にあてはめたものである。疎水性固体-水溶液界面の構造に関しては、現在のところ未だ確かなイメージが一般に定着しているとは言い難いが、最近の界面物理学的研究では、 $-CH_3$ や $-CH_2-$ 基で覆われた表面間の疎水性力は δ nm以下の距離でvan der Waals力よりも強いと報告されており、かなり長距離に及ぶものと考えられている[Israelachvili, 1985]。このことから、固体表面との疎水性相互作用によって富エタノール層が生成していると考えてもよいと思われる。

この点については、第4章において重合時間とともに分離係数や透過速度が変化する様子を説明するためにすでに述べた。もしそうであるなら、分離性能と膜構造に関する相関も各々の場合に分けて議論すべきであると考えられる。本研究では、分類指標として透過速度(J)を用いた。J- α_{EtOH} プロットによると、J=約 $0.3 \text{ kg/m}^2 \text{ hr}$ で α_{EtOH} が極大値をとることが見られ、また重合膜厚と分離性能のプロットにおいても α_{EtOH} が極大値を示した後にJが急激に低下したことから、 $0.3 \text{ kg/m}^2 \text{ hr}$ を境に膜を分類し、やはり疎水性増とともに α_{EtOH} も向上することを見出した(第4章)。

しかし、現実の分離膜では、基質膜の孔径分布のために[1]、[2]、[3]の機構が混在しているであろうし、いずれも α_{EtOH} は膜の疎水性に関係していると考えられるので、膜生長状態がどのようであっても疎水性となんらかの相関関係を持つことは自然であろう。

本研究においては、基質の影響を除外して考えるために、ほとんどの分離膜作成に非対称多孔構造を有するポリスルホン膜(プランズウィック社製)を基質として用いたが、上述の考察を経てより表面孔密度が高い基質を用いると[3]機構が働きやすくなり α_{EtOH} も向上すると予想されたので、ポリプロピレン系多孔質膜を基質とした分離膜についても第6章で検討し、 α_{EtOH} の著しい向上を認めた。

プラズマ重合による高性能エタノール分離膜の製造について

プラズマ重合では、再現性よく製膜するために適当なモニター手段とプラズマパラメータの制御がまず重要である。膜構造のモニターとしてはXPSやIR吸収スペクトルが有効である(第2章)。気相状態を把握するためには、発光スペクトルが比較的容易に利用できる分光手段である(第4章)。

膜構造の面からは、疎水性構造を多く含む膜を形成するための反応条件選択(第3章、第4章、第5章)、および疎水性相互作用を有効に生かすために適当な多孔構造を持つ基質を用いること(第5章)が重要であるとの結論が得られ、エタノール分離膜の製膜指針としては以下のようにまとめることができる。

- (1) フッ素の脱離を極力抑えるために、低いラジオ波電力(W)あるいは高モノマー流量(FM)条件(すなわち低 W/FM 値条件)にて製膜する。
- (2) 含水素化合物を重合系から除去する。
- (3) 不活性ガス添加。
- (4) 飽和系に不飽和系パーフロカーボンを混合。
- (5) 基質膜をプラズマ励起部からできるだけ離すか、あるいは基質膜をシールドで覆う。
- (6) 孔径が揃った孔密度の高い基質膜を用いる。
- (7) 重合膜が基質表面の孔を塞ぎはじめる時点で膜生長を停止する。

なお、構造の疎水性の尺度として本研究では、XPSによって測定されるF/C元素比、 $\Sigma[-CF_3+CF_2-]\%$ 、 $-CF_3/-CF_2-$ 比を考案し使用している。特に、後の二者は本研究において得られた非常に高い疎水性を有する膜表面を比較するために有効であった。これらの尺度の妥当性は、固体の表面エネルギーデータなどによって根拠付けられる。

膜製造法に関する問題では、反応方法の改良によるモノマー利用効率と膜生長速度の向上が重要である(第2章、第5章)。具体的には、新規なプラズマ重合法として拡散重合法を提案した。これは基質膜内にモノマーガスを拡散させながらプラズマ照射する方法で、モノマー供給速度(拡散速度)を重合速度とバランスさせることによって原理的にモノマーの重合効率の飛躍的な向上が期待できる。

§6-2. 今後の研究課題

プラズマ重合研究の観点から言うと、本研究から得られた知見は、分離膜の製造のみならず、膜構造や表面特性の制御に役立つものと考えられる。しかし、多くの研究者の目標となっている、いわゆる「テラーメイド」の高分子薄膜あるいは表面を得るための指針となるためには、序論において述べたように、重合や膜生長などの諸過程についてのさらなる基礎的研究が必要とされる。

本研究では、機能性材料の一種であるパーバレーション (PV) 分離膜作成へのプラズマ重合法の応用について検討したが、PV分離膜に限らず、分離膜研究では、選択透過性の原因である、膜と特定物質との選択的な相互作用の在り方を、なんらかの手段を用いて、使用状態で直接測定、評価し、今後の材料設計に適用できるようにすることが今後の目標の一つとなるであろう。

また、プラズマ重合研究との関連で述べるならば、本論でもすでに指摘したとおり、比較的自由にモデル的な構造の高分子膜系を構築できる点を指摘しておきたい。重合法や分析手法が進歩すると、化学構造のみならず、かなり微細なレベルまでの物理構造まで制御対象にできると期待される。そうなれば、プラズマ重合法は、基礎研究の有力な手段となり得るものと考えられる。

そこで、これらの最終目標に向かって今後想定されるいくつかの検討課題を以下に列記して、本論文の結言としたい。

最適な基質構造の探索

本研究の重要な結論の一つは、プラズマ重合膜では基質構造の影響を無視できないことである。これは、すでに逆浸透膜研究においても指摘されていることであるが、ここで改めてPV分離膜においても重要な検討課題であることを強調しておきたい。

このような考えは、PV膜における分離機構として一般に受入れられている溶解拡散理論から見ると、それほど重要でないと思われる。しかし、膜と液体成分の間に疎水性相互作用のような特殊な相互作用を想定するなら、重合膜層の化学構造を制御するだけでは不十分であり、この新たな分離機構の下で十分機能を発揮できるような、物理構造も含めた「分離構造」ともいべき新たな超微細構造を形成する必要があるであろう。このような分離構造の構成例として、基質膜の物理構造を利用したプラズマ重合膜との複合膜構造を挙げることができる。

新しい分離機構の導入

本研究では、様々な構造の分離膜をプラズマ重合条件を制御することによって形成し、PV分離性能の一定の向上に成功した。しかし、従来からの分離機構の考えからは、性能向上に限界があると結論せざるを得ない。従来の分離膜開発では、多くの場合、既存の分離機構を用いたといってもよい。

そこで分離膜に新しい分離機構を導入するということは、前述の課題とも関連す

ることであるが、これによってさらに性能向上を目指すことができるものと考ええる。このためには、やはりこの新たな分離機構が発現する「分離構造」を実現する新しい手段を積極的に探索すべきであろう。

また膜と液体成分の間のより選択的な相互作用の在り方を探るには、多分、分子論的なレベルの検討を避けて通ることはできないであろう。幸運なことに、最近のコンピュータ技術の進歩は、こうしたアプローチを助けてくれるものと考えられる。

新規なプラズマ重合方法の探索

プラズマ重合研究の観点から、さらに今後研究を推し進めるためにはプラズマ重合技術の新たな展開を計る必要がある。プラズマ重合の大きな欠点の一つは、選択性、制御性の欠如であるとの従来からの指摘がある。これを解決する一つの途は、こうした欠点を生む原因、すなわち電子エネルギー分布とプラズマ領域の制御であると考ええる。

今日の半導体工業などにおいて、プラズマプロセスの利用は日常的となり、ある分野では、すでに極限までに発達をとげており、これ以上の改良の必要は無いのではとの指摘もあろう。しかし、合成手段として考えるには、このような欠点を克服することは重要である。

電子エネルギー分布については共存ガスや加速器の利用などが、プラズマ領域の制御に関しては、例えば、外部の場を利用するなどが考えられよう。さらに精密な制御を行うには、プラズマ励起方法を見直す必要がある。

しかし、ここで改めて痛感されるのが、プラズマ状態を精密かつ迅速に把握するための分析手段の必要性である。これについては、従来からあるプラズマ探針法の改良やレーザー分光法の適用などによって、すでにかんがりの見通しが得られつつある。

高選択、精密制御を実現できた時、プラズマ重合は分離膜の性能向上のみにとどまらず、今後ますます必要になることが予想される分子レベルからの新材料構築手段としても利用されるものと考えられる。

[引用文献]

* (A)

Agostino, R.D., F. Cramarossa, S.D. Benedictis, G. Ferraro,
Spectroscopic diagnostics of CF_4 - O_2 plasmas during Si and SiC_2 etching
processes, J. Appl. Phys., 52, 1259 (1981)

Allam, D.S., C.T.H. Stoddard,
The role of organic polymers in thin-film electronics,
Chem. Brit., 1, 410 (1965)

Anand, M., R.E. Cohen, R.F. Baddour,
Surface modification of low density polyethylene in a fluorine gas plasma
Polymer, 22, 361 (1981)

Andrews, T.,
On the constitution and properties of ozone, Phil. Trans., 1 (1856)

Aptel, P., J. Cuny, J. Jozefonvicz, G. Morel, J. Neel,
Liquid transport through membranes prepared by grafting of polar monomers onto
poly(tetrafluoroethylene) films II. Some factors determining pervaporation
rate and selectivity, J. Appl. Polym. Sci., 18, 351 (1974)

Aptel, P., J. Cuny, J. Jozefonvicz, G. Morel, J. Neel,
Liquid transport through membranes prepared by grafting of polar monomers onto
poly(tetrafluoroethylene) films III. Steady-state distribution in membrane
during pervaporation, J. Appl. Polym. Sci., 18, 365 (1974)

Aptel, P., J. Cuny, J. Jozefowicz, G. Morel, J. Neel
Liquid transport through membranes prepared by grafting of polar monomers onto
poly(tetrafluoroethylene) films I. Some fractionations of liquid mixtures
by pervaporation, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 16, 1061 (1972)

Araki, Y.,
Transitions of polytetrafluoroethylene at about 90 and 130°C. Studied by
X-ray diffraction and infrared spectra, J. Appl. Polym. Sci., 11, 953 (1967)

浅井道彦, 幸坂亨,

軟質ポリ塩化ビニル表面におけるビリジンプラズマ重合膜の構造と性質,
高分子論文集, 38, 693 (1981)

浅田敏夫,

PV 膜とPVセパレーター, 化学工学シンポジウムシリーズ No.14, p.99, 化学工学会,
東京, 1987

Austin, J.B., I.A.Black,

Chemical behavior of some benzoic hydrocarbons in the Tesla discharge,
J. Am. Chem. Soc., 52, 4552 (1930)

*(B)

Baddour, R.F., A.S.Michaels, H.J.Bixer, R.P.De Filippi, J.A.Barrie,

Transport of liquids in structurally modified polyethylene,
J. Appl. Polym. Sci., 8, 897 (1964)

Barrer, R.M., J.A.Barrie, J.Slater,

Sorption and diffusion in ethyl-cellulose. Part III. Comparison between
ethyl-cellulose and rubber, J. Polym. Sci., 27, 177 (1958)

Bashara, N.M., C.T.Doyty,

Electrical conduction in very thin polybutadiene films formed in a glow
discharge, J. Appl. Phys., 35, 3498 (1964)

Bell, A.T.,

Techniques and Applications of Plasma Chemistry, p.1 & p.379, J.R.Hollahan,
A.T.Bell, Eds., John Wiley, New York, 1974

Bell, A.T., T.Wydeven, C.C.Johnson,

A study of the performance and chemical characteristics of composite reverse
osmotic membranes prepared by plasma polymerization of allylamine,
J. Appl. Polym. Sci., 19, 1911 (1975)

Bellamy, L.J.,

The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen, London, 1958

Benerito, R.R., T.L.Ward, D.M.Soignet, O.Hinojosa,
Modifications of cotton cellulose surfaces by use of RF cold plasmas and
characterization on surface changes by ESCA, Text.Res.J., , 224 (1981)

Berthelot, M.,
On the condensation of acetylene in the silent discharge
Compt.rend., 111, 471 (1890)

Berthelot, M.,
On various chemical effects, Ann.Chim.Phys., 13(4), 135 (1868)

Binning, R.C., F.E.James,
New separate by membrane separation, Petroleum Refiner , 37, 214 (1958)

Binning, R.C., R.J.Lee, J.F.Jennings, E.C.Martin,
Separation of liquid mixtures by permeation, Ind.Eng.Chem., 53, 45 (1961)

Bohm, D.,
The Characteristics of Electrical Discharges in Magnetic Fields, Chap.3,
A.Guthrie and R.K.Wakering Eds., McGraw-Hill, New York, 1949

Bradley, A., J.P.Hammes,
Electrical properties of thin organic films,
J.Electrochem.Soc., 110, 15 (1963)

Brown, R.G.,
Vibrational spectra of polytetrafluoroethylene : effects of temperature and
pressure, J.Chem.Phys., 40, 2900 (1964)

Brick, R., J.R.Knox,
Modern Packaging, 38 (January), 123 (1965)

Brown, J.K., J.Morgan,
Advances in Fluorine Chemistry, vol.4, Butterworths, London, 1965

Brun, J.-P., G.Bulvestre, A.Kergreis, M.Guillou,
Hydrocarbons separation with polymer membranes I. Butadiene-isobutene
separation with nitrile rubber membranes,
J.Appl.Polym.Sci., 18, 1663(1974)

Brun, J.-P., C. Larchet, G. Bulvestre, B. Auclair,
Sorption and pervaporation of dilute aqueous solutions of organic compounds
through polymer membranes, J. Membr. Sci., 25, 55 (1985)

Brun, J.-P., C. Larchet, R. Melet, G. Bulvestre,
Modeling of the pervaporation of binary mixtures through moderately swelling,
non-reacting membranes, J. Membr. Sci., 23, 257 (1985)

Bunn, C.W., A.J. Cobbold, R.P. Palmer,
The fine structure of polytetrafluoroethylene,
J. Polym. Sci., 28, 365 (1958)

Buck, K.R., V.K. Davar,
Application of glow discharge polymerisation to the preparation of reverse
osmosis membranes, Brit. Polym. J., 2, 238 (1970)

*(C)

Cabasso, I.,
Organic liquid mixtures separation by permselective polymer membranes 1.
selection and characteristics of dense isotropic membrane employed
in pervaporation process, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22, 313 (1983)

Cabasso, I., J. Jagur-Grodzinski, D. Vofsi,
A study of permeation of organic solvents through polymeric membranes
based on polymeric alloys of polyphosphonates and acetyl cellulose II.
Separation of benzene, cyclohexene, and cyclohexane,
J. Appl. Polym. Sci., 18, 2137 (1974)

Cabasso, I., J. Jagur-Grodzinski, D. Vofsi,
Polymeric alloys of polyphosphonates and acetyl cellulose I.
Sorption and diffusion of benzene and cyclohexane,
ibid., 18, 2117 (1974)

Clark, D.T., W.J. Feast, W.K.R. Musgrave, I. Ritchie,
Applications of ESCA to polymer chemistry Part VI. Surface fluorination of
polyethylene. Application of ESCA to the examination of structure as
a function of depth, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 13, 857 (1975)

Clark, D.T., D.Shuttleworth,
ESCA applied to polymers XIX. Investigation of polymer films produced
by inductively coupled RF plasmas excited in vinylidene fluoride,
ibid., 16, 1093 (1978)

Clark, D.T., A.Dilks, D.Shuttleworth,
The application of plasmas to the synthesis and surface modification of
polymers, "Polymer Surfaces", p.185, D.T.Clark, W.J.Feast eds., John Wiley,
New York, 1978

Cole, C.A., E.J.Genetelli,
Pervaporation of volatile pollutants from water using selective hollow fibers,
J.Water Pollut.Cont.Fed., 42, R290 (1970)

*(D)

de Wilde, P.,
Oxidation of SO₂ in a silent discharge, Ber., 7, 352 (1874)

Denaro, A.R., P.A.Owens, A.Crawshaw,
Glow discharge polymerization - styrene, Eur.Polym.J., 4, 93 (1968)

Denaro, A.R., P.A.Owens, A.Crawshaw,
Glow discharge polymerization II. α -methylstyrene, methylstyrene and
allyl benzene, ibid., 5, 471 (1969)

Dilks, A., S.Kaplan, A.Van Laeken,
A ¹³C-NMR investigation of plasma polymerized ethane, ethylene and acetylene,
J.Polym.Sci.: Polym.Chem.Ed., 19, 2937 (1981)

Dilks, A., E.Kay,
Plasma polymerization of ethylene and the series of fluoroethylenes:
plasma effluent mass spectrometry and ESCA studies,
Macromolecules, 14, 855 (1981)

Drioli, E., L.Nicolais, H.B.Hopfenberg, F.Perone,
Alkane penetration in filled polystyrene sheets. Part II.
J.Membr.Sci., 7, 61 (1980)

Drioli, E., Y.Wu,
Membrane distillation: an experimental study, Desalination, 53, 339 (1985)

Druyvesteyn, M.J.,
Der Niedervoltbogen, Z. Phys., 64, 781 (1930)

Duda, J.L., J.S.Vrentas, S.T.Ju, H.T.Liu,
Prediction of diffusion coefficients for polymer-solvent systems,
AIChE J., 28, 279 (1982)

*(E)

Eib, N., K.L.Mittal, A.Friedrichs,
Wettability studies of plasma-polymerized hexamethyldisilazane,
J.Appl.Polym.Sci., 25, 2435 (1980)

Eustache, H., G.Histi,
Separation of aqueous organic mixtures by pervaporation and analysis
by mass spectrometry or a coupled gas chromatograph-mass spectrometer,
J.Membr.Sci., 8, 105 (1981)

Everhart, D.S., C.N.Reilley,
Chemical derivatization in electron spectroscopy for chemical analysis of
surface functional groups introduced on low-density polyethylene film
Anal.Chem., 53, 665 (1981)

*(F)

Fang, S.-M., S.A.Stern,
A "free" volume model of permeation of gas and liquid mixtures through
polymeric membranes, Chem.Eng.Sci., 30, 773 (1975)

Fels, M., R.Y.M.Huang,
Theoretical interpretation of the effect of mixture composition on separation
of liquids in polymers, J.Macromol.Sci.-Phys., B5, 89 (1971)

Fels, M., R.Y.M.Huang,
Diffusion coefficients of liquids in polymer membranes by a desorption method
J. Appl. Polym. Sci., 14, 523 (1970)

Fels, M., R.Y.M.Huang,
The effect of styrene grafting on the diffusion and solubility of organic
liquids in polyethylene, J. Appl. Polym. Sci., 14, 537 (1970)

Fujita, H., A. Kishimoto, K. Matsumoto,
Concentration and temperature dependence of diffusion coefficients for systems
polyethyl acrylate and n-alkyl acetates,
Trans. Faraday Soc., 56, 424 (1960)

* (G)

Giegengack, H., D. Hinze,
Investigations of the structure of thin fluorocarbon films by X-Ray
diffraction and infrared spectroscopy,
Phys. Stat. Solidi (a), 8, 513 (1971)

Greenlaw, F.W., R.A. Shelden, E.V. Thompson,
Dependence of diffusive permeation rates on upstream and downstream pressures
II. Two components permeant, J. Membr. Sci., 2, 333 (1977)

* (H)

Hansen, C.M.,
The universality of the solubility parameter,
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 8, 2 (1969)

Hay, P.M.,
"Chemical reactions in electrical discharges", Advan. Chem. Ser. No. 80, 350 (1969)

Heissler, E.G., A.S. Hunter, J. Siciliano, R.M. Treadway,
Solute and temperature effects in pervaporation of aqueous alcoholic solutions,
Science, 124, 77 (1956)

Hetzler, U., E.Kay,

Conduction mechanism in plasma-polymerized tetrafluoroethylene films
J.Appl.Phys., 49, 5617 (1978)

Hirotsu, T.,

Some surface properties of plasma polymers prepared from hexamethyldisilazane and diethylaminotrimethylsilane, J.Appl.Polym.Sci., 24, 1957 (1979)

Hoover, K.C., S-T.Hwang,

Pervaporation by a continuous membrane column, J.Membr.Sci., 10, 253 (1982)

Hollahan, J.R., A.T.Bell, Eds.,

"Techniques and Application of Plasma Chemistry", John Wiley, New York, 1974

Hollahan, J.R., T.Wydeven,

Synthesis of reverse osmosis membranes by plasma polymerization of allylamine,
Science, 179, 500 (1973)

Hollahan, J.R., T.Wydeven, C.C.Johnson,

Protection coating for optical windows against humidity
Appl.Opt., 13, 1844(1974)

Hollahan, J.R., B.B.Stafford, R.D.Falb, S.T.Payne,

Allachment of amino groups to polymer surfaces by rf plasmas
J.Appl.Polym.Sci., 13, 807(1969)

Hollahan, J.R., R.P.McKeever,

"Chemical reactions in electrical discharges", Advan.Chem.Ser.No.80, 272 (1969)

Hozumi, K., K.Kitamura, T.Kitade,

Structural interpretation of plasma-polymerized tetrafluoroethylene
Bull.Chem.Soc.Jpn., 54, 1392(1981)

Huang, R.Y.M., V.J.C.Lin,

Separation of liquid mixtures using polymer membranes I.
Permeation of binary organic liquid mixtures through polyethylene,
J.Appl.Polym.Sci., 12, 2615 (1968)

Huang, R.Y.M., N.R.Jarvis,
Separation of liquid mixtures by using polymer membranes II.
Permeation of aqueous alcohol solutions through cellophane and
poly(vinyl alcohol), *ibid.*, 14, 2341 (1970)

Hudis, M., T.Wydeven,
Plasma polymerization of an ethylene-nitrogen gas mixture
J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 13, 549 (1975)

Hummel, D.O.,
"Infrared Spectra of Polymers in the Medium and Long Wavelength Regions",
J. Wiley, New York 1966

*(I)

Inagaki, N., H.Yasuda,
Adhesion of glow discharge polymers to metals and polymers
J. Appl. Polym. Sci., 26, 3333 (1981)

Ishihara, K., Y.Nagase, K.Matsui,
Pervaporation of alcohol/water mixtures through poly[1-(trimethylsilyl)-
1-propyne] membrane, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, 7, 43 (1986)

Ishihara, K., K.Matsui,
Pervaporation of ethanol-water mixture through composite membranes composed of
styrene-fluoroalky acrylate graft copolymers and cross-linked polydimethyl-
siloxane membrane, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 437 (1987)

Israelachvilli, J.N.,
" Intermolecular and Surface Forces", Academic Press, N.Y., 1985

*(K)

Kahlenberg, L.,
On the nature of the process of osmosis and osmotic pressure with observations
concerning dialysis, *J. Phys. Chem.*, 10, 141 (1906)

Kaplan, S., A. Dilks,
The structure of plasma-polymerized toluene: A solid-state ^{13}C -NMR study of
isotopically labeled polymers, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 21, 1819 (1983)

Kashiwagi, T., K. Okabe, K. Okita,
Separation of ethanol from ethanol/water mixtures by plasma-polymerized
membranes from silicone compounds, J. Membr. Sci., 36, 353 (1988)

Kassenbeck, P.,
Bull. Inst. Text. France, 18, 7 (1963)

Kauzmann, W.,
Adv. Protein Chem., 14, 1 (1959)

Kay, E.,
Paper presented at International Round Table on Plasma Polymerization and
Treatment, IUPAC Symposium on Plasma Chemistry, Limoges, France, 1977

Kay, E., A. Dilks,
Metal-containing fluoropolymer films produced by simultaneous plasma etching
and polymerization: the series of perfluoroalkanes $\text{C}_n\text{F}_{2n-2}$ ($n=1, 2, 3, 4$),
Thin Solid Films, 78, 309 (1981)

Kesting, R. E.,
"Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective", 2nd Ed., John Wiley,
New York, 1985

Kieser, J., M. Neusch,
Industrial microwave plasma polymerization, Thin Solid Films, 118, 203 (1984)

Kim, S. N., K. Kammermeyer,
Actual concentration profiles in membrane permeation,
Separ. Sci., 5, 679 (1970)

Kimura, S., S. Nakao,
Transport phenomena in membrane distillation, J. Membr. Sci., 33, 285 (1987)

木村尚史, 野村剛志,
シリコーンゴム膜を用いた有機物-水系のパーバレーション,
膜, 8, 177 (1983)

Kobayashi, H., A.T.Bell, M.Shen,
Plasma polymerization of saturated and unsaturated hydrocarbons
Macromolecules, 7, 277 (1974)

Kobayashi, H., A.T.Bell, M.Shen,
Formation of an amorphous powder during the polymerization of ethylene in a rf
discharge,
J.Appl.Polym.Sci., 17, 885 (1973)

Kober, P.A.,
Pervaporation, perstillation and percrystallization,
J.Am.Chem.Soc., 39, 944 (1917)

児玉亮, 広津敏博, 井島宏, 前田肇,
プラズマ処理による人工血管の生体修飾, 高分子論文集, 38, 725 (1981)

Kokes, R.J., Long, F.A.,
Diffusion of organic vapors into polyvinyl acetate,
J.Am.Chem.Soc., 75, 6142 (1953)

König, H., G.Helwig,
Thin layers formed from hydrocarbon by electron or ion bombardment
Z.Physik, 129, 491 (1951)

Kronick, P.L., K.F.Jesch, J.E.Bloor,
Spectra of glow-discharge polymers from aromatic compounds,
J.Polym.Sci. A1, 7, 767 (1969)

Kubica, J., M.Kucharski, J.Stelmaszek,
Separation of liquid mixtures by the pervaporation method. III.
Separation of aqueous solutions, Int.Chem.Eng., 8, 81 (1968)

Kucharski, M., J.Stelmaszek,
Separation of liquid mixtures by permeation, Int.Chem.Eng., 7, 618 (1967)

* (L)

Larchet, C., J.-P. Brun, M. Guillou,
Separation of benzene-n-hexane mixture by pervaporation with elastomeric
membranes I. Performance of membranes, J. Membr. Sci., 15, 81 (1984)

Larchet, C., G. Bulvestre, M. Guillou,
Separation of benzene-n-hexane mixture by pervaporation with elastomeric
membranes II. Contribution of sorption to the separation mechanism,
J. Membr. Sci., 17, 263 (1984)

Li, N.N.,
Plasticizing effect of permeates on the selectivity of polymeric membranes,
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 8, 281 (1969)

Li, N.N., R.B. Long,
Permeation through plastic films, AIChE J., 15, 73 (1969)

Liepins, R., K. Sakaoku,
Submicron polymer powder in electrodeless RF-induced plasma-initiated
polymerization, J. Appl. Polym. Sci., 16, 2633 (1972)

Loeb, S., S. Sourirajan,
UCLA Report 60-60 (1960)

Long, F.A., I. Watt,
Concentration gradients during sorption of vapor into polymers
in the glassy state, J. Polym. Sci., 21, 554 (1956)

Lo, E.S., S.W. Osborn,
Liquid fluorocarbon from hexafluoropropane by an electrical discharge process,
J. Org. Chem., 35, 935 (1970)

Long, R.B.,
Liquid permeation through plastic films, Ind. Eng. Fundam., 4, 445 (1965)

Lub, J., F.C.B.M. Vroonhoven, E. Bruninx, A. Benninghoven,
Interaction of nitrogen and ammonia plasmas with polystyrene & polycarbonate
studied by XPS, neutron activation analysis and static secondary ion mass
spectroscopy (SIMS), Polymer, 30, 40 (1989)

* (M)

Masuda, T., B.-Z. Tang, T. Higashimura,
Ethanol-water separation by pervaporation through substituted-polyacetylene
membrane, Polym. J., 18, 565 (1986)

Masuoka, T., H. Yasuda, N. Morosoff,
Glow discharge polymerization of C_2F_6 - a model system for CAP mechanism
of polymerization Polym. Prep. ACS Div. of Polym. Chem., 19, 498 (1978)

増岡登志夫, 安田弘次,
プラズマ重合に関する研究 (I), 管型 RF プラズマ反応器中でのテフロン[®]リマー生成
Polym. Prep. Jpn., 29, 294 (1980)

増岡登志夫, 安田弘次,
プラズマ重合に関する研究 (II), 安田 (CAP) 機構モデル反応としての磁場捕捉プラズマ
中での C_2F_6 重合 ibid., 29, 295 (1980)

増岡登志夫, 安田弘次,
プラズマ重合に関する研究 (III), 管型 RF プラズマ反応器中での C_2F_6 リマー生成
ibid., 29, 296 (1980)

増岡登志夫, 平佐興彦,
六フッ化エタンプラズマ重合系の発光スペクトル,
ibid., 32, 351 (1983)

Masuoka, T., H. Yasuda,
プラズマ重合処理再現性の赤外および X 線光電子分光法による評価,
高分子論文集, 38, 687 (1981)

Masuoka, T., H. Yasuda,

Plasma polymerization of hexafluoroethane

J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 20, 2633 (1982)

Masuoka, T., H. Yasuda,

Plasma polymerization of TFE III. Reproducibility & effects of substrate and reactor materials, *ibid.*, 19, 2937 (1981)

Masuoka, T., O. Hirasa, Y. Suda, M. Ohnishi,

Plasma surface graft of N,N-dimethylacrylamide onto porous polypropylene membranes, *J. Radiat. Phys. Chem.*, 33, 421 (1989)

増岡登志夫, 平佐興彦, 須田昌男, 特開昭59-149932

増岡登志夫, 溝口健作, 須田昌男, 平佐興彦,

エタノール-水系分離膜のプラズマ重合による形成,

化学工学シンポジウムシリーズ, No. 14, p. 60, 化学工学会, 東京, 1987

増岡登志夫, 岩坪隆, 本行節, 溝口健作,

アリルアミン-六フッ化エタン系プラズマ重合によるパーバレーション分離膜の性能と膜構造 (本論文をPervaporation membranes for ethanol-water mixture prepared by plasma polymerization of fluorocarbons. I. とす.),

化学工学論文集, 16, 447 (1990)

増岡登志夫,

有機CVD膜, "CVDハンドブック", p. 676, 化学工学会編, 朝倉書店, 東京, 1991

増岡登志夫, 須田昌男,

高分子材料のプラズマ表面処理, 工業材料, 32, 24 (1984)

増岡登志夫,

"分子コーティング", プラズマ重合法, p. 96, 村川亨編, 近代編集社, 東京, 1985

Masuoka, T., T. Iwatsubo, K. Mizogichi,

Pervaporation membranes for ethanol-water mixture prepared by plasma polymerization of fluorocarbons. II. Membranes prepared by perfluoropropane,

J. Membr. Sci., 69, 109 (1992)

Masuoka, T., T. Iwatsubo, K. Mizoguchi,
Pervaporation membranes for ethanol-water mixture prepared by plasma
polymerization of fluorocarbons. III. Perfluorocarbon membranes,
J. Appl. Polym. Sci., 46, 311 (1992)

Masuoka, T., T. Iwatsubo, K. Mizoguchi,
Pervaporation membranes for ethanol-water mixture prepared by plasma
polymerization. IV. Effect of crystalline region in fluorocarbon membranes,
J. Appl. Polym. Sci., Accepted

Masuoka, T., K. Mizoguchi, O. Hirasa, Y. Suda,
A novel method of plasma surface treatment under monomer diffusion conditions
through porous and non-porous membrane substrates,
J. Appl. Polym. Sci., Accepted

Masuoka, T., T. Iwatsubo, K. Mizoguchi,
Pervaporation membranes for ethanol-water mixture prepared by plasma
polymerization. V. Diffusion polymerization under plasma irradiation
J. Appl. Polym. Sci., Accepted

Mauze, G. R., S. A. Stern,
The solution and transport of water vapor in poly(acrylonitrile):
a re-examination,
J. Membr. Sci., 12, 51 (1982)

McCandless, F. P., D. P. Alzheimer, R. B. Hartman,
Solvent membrane separation of benzene and cyclohexane,
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 13, 310 (1974)

McCandless, F. P., W. B. Downs,
Separation of C₈ aromatic isomers by pervaporation through commercial polymer
films,
J. Membr. Sci., 30, 111 (1987)

McTaggart, F. K.,
"Plasma Chemistry in Electrical Discharges", Elsevier, New York, 1967

Mearns, A. M.,
Insulator thin films formed by glow discharge and radiation techniques,
Thin Solid Films, 3, 201 (1969)

Mehta, G.D.,

Comparison of membrane processes with distillation for alcohol/water separation,
J. Membr. Sci., 12, 1 (1982)

Michaels, A.S., R.F. Baddour, H.J. Bixler, C.Y. Choo,

Conditioned polyethylene as a permselective membrane,
Separation of isomeric xylenes, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 1, 14 (1962)

Mignonac, G., R.V. De Saint-Aunay,

Polymerization of ethylene by electric discharge
Compt. rend., 188, 959; 189, 106 (1929)

Millard, M.M., K.S. Lee, A.E. Pavlath,

Continuous low-temperature discharge treatment of wool yarn: A process for making wool yarn oil repellent and shrink resistant,
Text. Res. J., 42, 307 (1972)

Millard, M.M., A.E. Pavlath,

Surface analysis of wool fibers and fiber coatings by x-ray photoelectron spectroscopy,
ibid., 42, 460 (1972)

Millard, M.M.,

"Techniques and Applications of Plasma Chemistry", p.177, J.R. Hollahan, A.T. Bell, Eds., John Wiley, New York, 1974

Millard, M.M., E. Kay,

Difluorocarbene emission spectra from fluorocarbon plasmas and its relationship to fluorocarbon polymer formation, J. Electrochem. Soc., 129, 160 (1982)

Miller, F.A., G.L. Carlson, F.F. Bently, W.H. Jones,

Infrared spectra of inorganic ions in the cesium bromide region (700-300 cm^{-1})
Spectrochim. Acta, 16, 135 (1952)

Miller, F.A., C.H. Wilkins,

Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions: their use in qualitative analysis,
Anal. Chem., 24, 1253 (1952)

Miller, R.G., H.A. Willis,

An independent measurement of the amorphous content of polymers,
J. Polym. Sci., 19, 485 (1956)

- Morinaka, A., Y. Asano,
Residual stress and thermal expansion coefficient of plasma polymerized films
J. Appl. Polym. Sci., 27, 2139 (1982)
- Morel, G., J. Jozefonvicz,
Structure and morphology of poly(tetrafluoroethylene)-poly(N-vinylpyrrolidone)
copolymer membranes, ibid., 24, 771 (1979)
- Morel, G., J. Jozefonvicz, P. Aptel,
Pervaporation membranes prepared by radiochemical grafting of N-vinyl-
pyrrolidone onto films, ibid., 23, 2397 (1979)
- Morita, S., T. Mizutani, M. Ieda,
Electron spin resonance in thin polymer films formed in a glow discharge
Jpn. J. Appl. Phys., 10, 1275 (1971)
- Morosoff, N., B. Crist, M. Bangarner, T. Hsu, H. Yasuda,
Free radicals resulting from plasma polymerization and plasma treatment
J. Macromol. Sci.-Chem., A10, 451 (1976)
- Morosoff, N., H. Yasuda,
Plasma polymerization of TFE II. Capacitive rf discharge
J. Appl. Polym. Sci., 23, 3449 (1979)
- Morosoff, N., H. Yasuda, E. S. Brandt, C. N. Reilley,
Plasma polymerization of TFE III. Capacitive audio frequency (10kHz) and
AC discharge, ibid., 23, 3471 (1979)
- Motto-Smith, H. M., I. Langmuir,
The theory of collectors in gaseous discharge,
Phys. Rev., 28, 727 (1926)
- Mulder, M. H. V., T. Franken, C. A. Smolder,
Preferential sorption versus preferential permeability in pervaporation
J. Membr. Sci., 22, 155 (1985)
- Mulder, M. H. V., A. C. M. Franken, C. A. Smolders,
On the Mechanism of Separation on Ethanol/Water Mixtures by pervaporation II.
Experimental Concentration Profiles, ibid., 23, 41 (1985)

Mulder, M.H.V., T.Franken, C.A.Smolders,
Preferential sorption versus preferential permeability in pervaporation,
ibid., 22, 155(1985)

Mulder, M.H.V., C.A.Smolders,
On the mechanism of separation of ethanol/water mixtures by pervaporation I.
Calculations of concentration profiles, ibid., 17, 289(1984)

Mulder, M.H.V., J.O.Hendrikman, H.Hegeman, C.A.Smolders,
Ethanol-water separation by pervaporation, ibid., 16, 269(1983)

Mulder, M.H.V., F.Kruit, C.A.Smolders,
Separation of isomeric xylenes by pervaporation through cellulose ester
membranes, ibid., 11, 349(1982)

*(N)

Nagy, E., O.Borlai, J.Stelmaszek,
Pervaporation of alcohol-water mixtures on cellulose hydrate membranes,
J.Membr.Sci., 16, 79(1983)

Nagy, E., O.Borlai, A.Ujhidy,
Membrane permeation of water-alcohol binary mixtures,
ibid., 7, 109(1980)

Nakajima, K., A.T.Bell, M.Shen, M.M.Millard,
Plasma polymerization of tetrafluoroethylene,
J.Appl.Polym.Sci., 23, 2627(1979)

Nakao, S., F.Saitoh, T.Asakura, K.Toda, S.Kimura,
Continuous ethanol extraction by pervaporation from a membrane bioreactor,
J.Membr.Sci., 30, 273 (1987)

中田尚男,

マスメクトル, 実験化学講座, vol.13, 日本化学会編, p.467-470, 丸善, 東京,
1977

Neiswender, D.D.,

"Chemical reactions in electrical discharges", *Advan. Chem. Ser. No. 80.*, 338 (1969)

Neel, J., P. Aptel, R. Clement,

Basic aspect of pervaporation, *Desalination*, 53, 297 (1985)

Neel, J., Q.T. Nguyen, R. Clement,

Influence of downstream pressure on the pervaporation of water-tetrahydrofuran mixtures through a regenerated cellulose membrane (Cuprophane)

J. Membr. Sci., 27, 217 (1986)

Neel, J., Q.T. Nguyen, R. Clement, L. Le Blanc,

Fractionation of a binary liquid mixture by continuous pervaporation,

ibid., 15, 43 (1983)

Nemethy, G., H.A. Scheraga,

The structure of water and hydrophobic bonding in propeins. III.

The thermodynamic properties of hydrophobic bonds in proteins,

J. Phys. Chem., 66, 1773 (1962)

Neogi, P.,

Anomalous diffusion of vapors through solid polymers. Part 1:

Irreversible thermodynamics of diffusion and solution processes,

AIChE J., 29, 829 (1983)

Nguyen, Q.T., L. Le Blanc, J. Neel,

Preparation of membranes from polyacrylonitrile-polyvinylpyrrolidone blends and the study of their behavior in the pervaporation of water-organic liquid mixtures,

J. Membr. Sci., 22, 245 (1985)

Nguyen, T.Q.,

The influence of operating parameters on the performance of pervaporation process,

AIChE Symp. Ser., 82(248), 1 (1986)

Nguyen, T.Q., K. Nobe,

Extraction of organic contaminants in aqueous solutions by pervaporation,

J. Membr. Sci., 30, 11 (1987)

Niemöller, A., H. Scholz, B. Götz, G. Ellinghorst,
Radiation-grafted membranes for pervaporation of ethanol/water mixtures,
ibid., 36, 385 (1988)

Niinomi, M., K. Yanagihara,
"Plasma Polymerization", ACS Symp. Ser. No. 108, p. 87, A. T. Bell, M. Shen Eds.,
ACS, Washington, DC, 1979

* (O)

O' Kane, D. F., D. W. Rice,
Preparation and characterization of glow discharge fluorocarbon-type polymers
J. Macromol. Sci.-Chem., A10(3), 567 (1976)

岡本健一, 鶴 秀一, 西岡政司, 佐々木茂明, 田中一宏, 喜多英敏,
ポリジメチルシロキサン膜による水-有機液体のパーバレーション分離,
化学工学シンポジウムシリーズ, No. 14, p. 70, 化学工学会, 東京, 1987

* (P)

Pager, S., F. A. Long,
Diffusion of hydrocarbons in polyisobutylene, J. Am. Chem. Soc., 73, 4072 (1951)

Pagnia, H.,
Phys. Status Solidi, 1, 90 (1961)

Paul, D. R.,
Relation between hydraulic permeability and diffusion in homogeneous
swollen membranes, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 11, 289 (1973)

Paul, D. R., O. M. Ebra-Lima,
The mechanism of liquid transport through swollen polymer membranes,
J. Appl. Polym. Sci., 15, 2199 (1971)

Paul, D. R., O. M. Ebra-Lima,
Pressure-induced diffusion of organic liquids through highly swollen polymer
membranes, J. Appl. Polym. Sci., 14, 2201 (1970)

Pavlat, A.E., R.F.Slater,

Appl. Polym. Symp. Part II (18), 1371 (1971)

Pearse, P.W.B., A.G.Gaydon,

"The Identification of Molecular Spectra", 4th Ed., Chapman & Hall, London, 1976

Peeters, H., P.Vanderstraeten, L.Verhoeve,

The permeation of hydrocarbons through a polyethylene membrane,
J. Chem. Technol. Biotechnol., 29, 581 (1979)

Pender, M.R., M.Shen, A.T.Bell,

"Plasma Polymerization", p.147-162, ACS Symp. Ser. No. 108, M.Shen, A.T.Bell, Eds.,
Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1979

Psaume, R., P.Aptel, Y.Aurelle, J.C.Mora, J.L.Bersillon,

Pervaporation: importance of concentration polarization in the extraction of
trace organics from water, J. Membr. Sci., 36, 373 (1988)

*(R)

K.S.Rao, B.C.Nayar,

Experimental evidence of the cavity theory of sorption-desorption hysteresis
by a study of the effect of electric discharge on entrapped water in silica
gel, J. Colloid Interf. Sci., 38(1), 45 (1972)

Rautenbach, R., R.Albrecht,

The separation potential of pervaporation Part 1. Discussion of transport
equations and comparison with RO, J. Membr. Sci., 25, 1 (1985)

Rautenbach, R., R.Albrecht,

The separation potential of pervaporation Part 2. Process design and economics
ibid., 25, 25 (1985)

Rautenbach, R., R.Albrecht,

On the behavior of asymmetric membranes in pervaporation
ibid., 19, 1 (1984)

Rautenbach, R., R. Albrecht,
Separation of organic binary mixtures by pervaporation,
ibid., 7, 203 (1980)

Rice, D.W., D.F.O'Kane,
Glow discharge polymerization of TFE, 1,1-difluoroethylene and
chlorotrifluoroethylene, J. Electrochem. Soc., 123, 1308 (1976)

Richman, D., F.A. Long,
Measurement of concentration gradients for diffusion of vapors in polymers,
J. Am. Chem. Soc., 82, 509 (1960)

Rogers, C.E., V. Stannett, M. Szwarc,
The sorption, diffusion, and permeation of organic vapors in polyethylene,
J. Polym. Sci., 45, 61 (1960)

*(S)

Sarti, G.C., C. Gostoli, S. Masoni,
Diffusion of alcohols and relaxation in poly(methyl methacrylate):
effect of thermal history, J. Membr. Sci., 15, 181 (1983)

里川孝臣,
"機能性含フッ素高分子", 日刊工業新聞社, 東京, 1982

Saxena, V., S.A. Stern,
Concentration-dependent transport of gases and vapors in glassy polymers II.
Organic vapors in ethyl cellulose, J. Membr. Sci., 12, 65 (1982)

Schüler, H., M. Stockburger,
Über das Benzylradikal und einige substituierte Benzylradikale
Spectrochim. Acta, 13, 841 (1959)

Schissel, P., R.A. Orth,
Separation of ethanol-water mixtures by pervaporation through thin, composite
membranes, J. Membr. Sci., 17, 109 (1984)

Seok, D.R., S.G.Kang, S-T.Hwang,

Use of pervaporation for separating azeotropic mixtures using two different hollow fiber membranes, *ibid.*, 33, 71 (1987)

Shelden, R.A., E.V.Thompson,

Dependence of diffusive permeation rates on upstream and downstream pressures, III. Membrane selectivity and implications for separation processes, *ibid.*, 4, 115 (1978)

Shimomura, T., M.Hirakawa, I.Murase, M.Sasaki, T.Sano,

Preparation of polyacrylonitrile reverse osmosis membrane by plasma treatment
J.Appl.Polym.Sci. : Appl.Polym.Symp., 38, 173 (1984)

Siegbahn, K., C.Nordling, A.Fahlman, R.Nordberg, K.Haman, T.Hedman,

G.Johansson, T.Bergmark, S.Karlson, J.Lindgren, B.Lindberg,

"ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy", Almquist & Wiksells Boktryckeri Ab, Uppsala, 1967

Sourirajan, S.,

The mechanism of demineralization of aqueous sodium chloride solutions by flow, under pressure, through porous membranes, *Ind.Eng.Fundam.*, 2, 51 (1963)

Stancel, A.F., A.T.Spencer,

Composite permselective membrane by desposition of an ultrathin coating from a plasma, *J.Appl.Polym.Sci.*, 16, 1505 (1972)

Standford, J.,

Iron Age, 3, 13 (1964)

Stannett, V., H.Yasuda,

Liquid versus vapor permeation through polymer films, *Polym.Lett.*, 1, 289 (1963)

Stern, S.A., V.Saxena,

Concentration-dependent transport of gases and vapors in glassy polymers
J.Membr.Sci., 7, 47 (1980)

Stille, J.K., R.L.Sung, J.V.Kooi,
Reaction of benzene in a radiofrequency glow discharge
J.Org.Chem., 30, 3116 (1965)

Stille, J.K., C.E.Rix,
Reaction of halobenzene in a R.F. glow discharge
ibid., 31, 1591 (1966)

Streitwieser, Jr., A., H.R.Ward,
Organic compounds in microwave discharge. A preliminary study on toluene
in a He or H carrier, J.Am.Chem.Soc., 85, 539 (1963)

Stuart, M.,
Dielectric properties of cross-linked polystyrene films formed in the glow
discharge, Nature, 199, 59 (1963)

Shur, H.,
"Techniques and Applications of Plasma Chemistry", p.57, J.R.Hollahan &
A.T.Bell Eds., John Wiley, New York, 1974

Symons, M.K.J.,
Crystals of PTFE grown from solution, J.Polym.Sci., 51, S21 (1961)

* (T)

te Hennepe, H.J.C., D.Bargeman, M.H.V.Mulder, C.A.Smolders,
Zeolite-filled silicone rubber membranes Part 1. Membrane preparation and
pervaporation results, J.Membr.Sci., 35, 39 (1987)

Tealdo, G.C., P.Canepa, S.Munari,
Water-ethanol permeation through grafted PTFE membranes,
ibid., 9, 191 (1981)

Thenard, P.A.,
The effect of the silent discharge on acetylene
Compt.rend., 78, 219 (1874)

Thompson, L.F., K.G. Mayhan,
The plasma polymerization of vinyl monomers I. The design, construction and
operation of an inductively coupled plasma generator and preliminary studies
with nine monomers, J. Appl. Polym. Sci., 16, 2291 (1977)

Thompson, L.F., K.G. Mayhan,
The plasma polymerization of vinyl monomers II. A detailed study of
the plasma polymerization of styrene, ibid., 16, 2317 (1977)

Thompson, L.F., G. Smolinsky,
A scanning electron microscope study of plasma-polymerized organosilicon
films suitable use for lightguides. A determination of cause of signal
attenuation, ibid., 11, 1179 (1972)

Tibbit, J.M., M. Shen, A.T. Bell,
Structural characterization of plasma-polymerized hydrocarbons
J. Macromol. Sci.-Chem., A10, 1623 (1976)

Tombalakian, A.S., G.K. Markarian,
Diffusion of binary organic liquid mixtures across polyethylene
Can. J. Chem. Eng., 50, 131 (1972)

Truesdale, E.A., G. Smolinsky,
The effect of added hydrogen on discharge of CF_4 , CF_3H and C_2F_6 .
J. Appl. Phys., 50, 6594 (1979)

Tusel, G.F., H.E.A. Bruschke,
Use of pervaporation system in the chemical industry,
Desalination, 53, 327 (1985)

*(V)

Vasile, M.J., G. Smolinsky,
Ionic and neutral species detected by mass spectrometry in a RF discharge of
tetrafluoroethylene, J. Phys. Chem., 81(26), 2605 (1977)

Vastola, F.J., J.P. Wightman,
Rearrangement of acetylene, benzene, ethane, ethylene, methane and naphthalene
in a microwave discharge, J. Appl. Chem., 14, 69 (1964)

Venugopalan, M., I.-Siounlin, M.S.Grenda,
Pyrolysis mass spectrometry & gas chromatography of plasma-polymerized benzene
and xylene,
J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 18, 2731 (1980)

von Engel, A.,

"Ionized Gases", 2nd. Ed., Clarendon Press, Oxford, 1965
(山本賢三, 奥田考美・訳, コロナ社)

*(W)

Walker, S., R.F. Barrow,

Spectroscopic evidence for the species $C_6H_5\cdot C$,
Trans. Faraday Soc., 50, 541 (1954)

Walker, S., T.F. Bindley,

Emission spectra of mono-alkyl-substituted benzenes and corresponding radicals,
ibid., 58, 217 (1962)

Walker, S., T.F. Bindley, A.T. Watts,

Emission spectra of dialkyl substituted benzene radicals,
ibid., 58, 849 (1962)

Wenzlaff, A., K.W. Boddeker, K. Hattenbach,

Pervaporation of water-ethanol through ion exchange membranes,
J. Membr. Sci., 22, 333 (1985)

West M.A., ed.,

"Lasers in Chemistry", Elsevier, Amsterdam, 1977

Westenberg, A.A.,

Applications of electron spin resonance to gaseous-phase kinetics,
Science, 164, 381 (1969)

Westover, L.B., J.C. Tou, J.H. Mark,

Novel mass spectrometric sampling device - hollow fiber probe,
Anal. Chem., 46, 568 (1974)

Westwood, A.R.,

Glow discharge polymerization I. Rates and mechanisms of polymer formation
Eur. Polym. J., 7, 363 (1971)

Westwood, A.R.,

Glow discharge polymerization II. The structure of glow discharge polymers,
ibid., 7, 377 (1971)

Wightman, L.P., N.J. Johnston,

"Chemical reactions in electrical discharges", ACS Advan. Chem. Ser. No. 80, 322
(1969)

Williams, T.,

Surface coating of metals in a glow discharge,
J. Oil Color Chem. Assoc., 48, 936 (1965)

Williams, T., M.W. Hayes,

Formation of thin polymer films in a glow discharge,
Nature, 216, 614 (1967)

*(Y)

Yamada, S., T. Hamaya,

Liquid permeation and separation by surface-modified polyethylene membranes,
J. Membr. Sci., 17, 125 (1984)

山田純男,

液々透過膜の性能評価法, 膜, 6, 168 (1981)

Yanagihara, K., H. Yasuda,

Plasma polymerization of tetrafluoroethylene. IV. Comparison of ethylene and
tetrafluoroethylene by measurement of electron temperature and density of posi-
tive ions, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 20, 1833 (1982)

Yasuda, H.,

"Plasma Polymerization", Academic Press, New York, 1985

Yasuda, H.,
"Textbook for Plasma Short Course", June 1979, University of Missouri at Rolla,
USA,

Yasuda, H.,
"Contemporary Topics in Polymer Science", vol.3, p.103, M. Shen, Ed., Plenum
Press, New York 1979

Yasuda, H.,
"Plasma Polymerization", ACS Symp. Ser. 108, p. 38, M. Shen, A. T. Bell Eds., ACS,
Washington, DC, 1979

安田 弘次,
高分子表面のプラズマ処理 高分子, 26, 783 (1977)

Yasuda, H., T. Hirotsu,
Distribution of polymer deposition in plasma polymerization II.
Effect of reactor design, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 16, 313 (1978)

Yasuda, H., T. Hirotsu,
Critical evaluation of conditions of plasma polymerization
ibid., 16, 743 (1978)

Yasuda, H., T. Hirotsu,
Some aspects of plasma copolymerization of acetylene with N₂ and/or water
ibid., 15, 2749 (1977)

Yasuda, H., T. S. Hsu,
Some aspects of plasma polymerization investigated by pulsed RF discharge
ibid., 15, 81 (1977)

Yasuda, H., T. S. Hsu,
Some aspects of plasma polymerization of fluorine-containing organic compounds
ibid., 15, 2411 (1977)

Yasuda, H., T. S. Hsu, E. S. Brandt, C. N. Reilley,
Some aspects of plasma polymerization of fluorine-containing organic compounds
II. Comparison of ethylene and tetrafluoroethylene, ibid., 16, 415 (1978)

Yasuda, H., H.C.Marsh, E.S.Brandt, C.N.Reilley,
ESCA study of polymer surfaces treated by plasma, *ibid.*, 15, 991 (1977)

Yasuda, H., C.E.Lamaze,
Transfer of gas to dissolved oxygen in water via porous and nonporous polymer
membranes, *J.Appl.Polym.Sci.*, 16, 595 (1972)

Yasuda, H., C.E.Lamaze,
Preparation of reverse osmosis membranes by plasma polymerization of organic
compounds, *ibid.*, 17, 201(1973)

Yasuda, H., T.Hirotsu, H.G.Olf,
Polymerization of organic compounds in an electrodeless glow discharge X.
Internal stress in plasma polymers, *ibid.*, 21, 3179 (1977)

Yasuda, H., N.Morosoff, E.S.Brandt, C.N.Reilly,
Plasma polymerization of TFE I. Inductive RF discharge,
ibid., 23, 1003(1979)

Yasuda, H., C.E.Lamaze,
Permselectivity of solute in homogeneous water-swollen polymer membranes,
J.Macromol.Sci.-Phys., B5, 111 (1971)

Yasuda, H.,
Polym.Prep.Am.Chem.Soc.Div.Polym.Chem., 19, 491 (1978)

安田武, 奥野温子,
繊維の空気および窒素プラズマによる変化, *高分子論文集*, 38, 701 (1981)

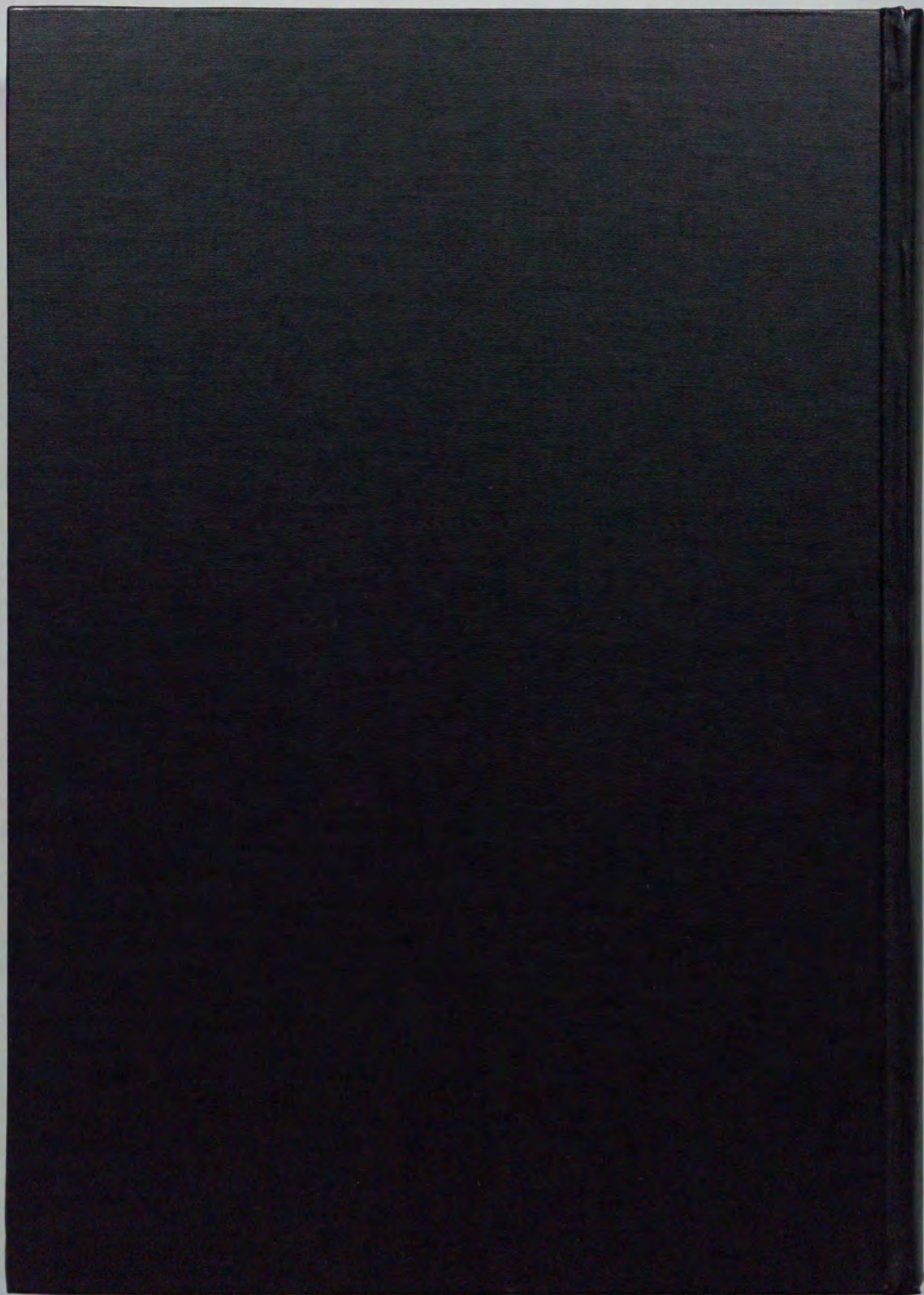
Yoshikawa, M., H.Yokoi, K.Sanui, N.Ogata,
Selective separation of water-alcohol binary mixture through poly(maleimide-
co-acrylonitrile) membrane, *J.Polym.Sci.: Polym.Chem.Ed.*, 22, 2159 (1984)

Yoshikawa, M., T.Yukoshi, K.Sanui, N.Ogata,
Separation of water and ethanol by pervaporation through poly(acrylic acid-co-
acrylo-nitrile) membrane, *J.Polym.Sci.: Polym.Lett.Ed.*, 22, 473 (1984)

*(Z)

Zavaleta, R., F.P.McCandless,
Selective permeation through modified polyvinylidene fluoride membranes,
J.Membr.Sci., 1, 333 (1976)

///





Kodak Color Control Patches

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

© Kodak, 2007 TM Kodak

Kodak Gray Scale

C Y M

© Kodak, 2007 TM Kodak

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