

新規高分子複合膜による酸素の濃縮

Oxygen Enrichment with Novel Polymer Composite Membranes

梶 山 千 里*

Tisato Kajiyama

1. はじめに

省エネルギー、公害防止あるいは医療技術の観点から酸素富化技術が注目されてきた。高分子膜に対する酸素と窒素の透過係数、 P_{O_2} 、 P_{N_2} は、高分子材料の化学構造、高分子鎖の凝集状態、結晶化度あるいは分子鎖熱運動性等に依存して $10^{-14} \sim 10^{-7} \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$ の幅広い範囲に観測される。他方、酸素と窒素の分離係数、 P_{O_2}/P_{N_2} は、 P_{O_2} と P_{N_2} の値の大きさにあまり関係なく、2～5の範囲にある¹⁾。気体の透過係数が大きくなると分離係数は減少する傾向にあるため、 P_{O_2} 及び P_{O_2}/P_{N_2} 共に大きな酸素富化膜材料を見出すことは困難である。高分子緻密膜による気体の透過機構は、膜表面における気体の溶解と気体の高濃度側(加圧側)から低濃度側(低圧側)への膜中における気体の拡散および膜裏面における気体の脱着の溶解—拡散機構で説明できる。即ち、透過係数は溶解度係数と拡散係数の積で表わされるため、透過係数の制御のためには溶解と拡散の寄与を別々に考えることができる。表1に示されているように、酸素と窒素の物理的性質は非常に類似しており、特に幾何学的因子の相違に基づく拡散係数の差による酸素富化空気製造が容易でないことは明らかである。酸素の溶解度係数と拡散係数は窒素の値より僅かに大きいだけであり、結果的に分離比、 P_{O_2}/P_{N_2} が3～5の値となる。酸素富化膜としては酸素の透過係数と分離係数共に大きな膜を製造することは重要であるが、表1の酸素と窒素の物理的性質を考慮すると、工業用分離膜としては、分離係数の著しい向上よりは膜厚を極限まで薄くして、酸素透過速度を著しく大きくした酸素富化膜の製造を目標にする方が現実的なようである。それ故、機械的あるいは膜性能の安定な超薄化技術の確立が重要となる。医療用酸素富化膜としては、40%の富化空気が1分間

表1 酸素と窒素の物理的性質

	N ₂	O ₂
molecular diameter * / 10 ⁻⁸ cm	3.16	2.96
dielectric deformability a _v /10 ⁻²⁴ cm ³	2.38	2.35
a _s /10 ⁻²⁴ cm ³	1.45	1.21
dipole moment /10 ⁻¹⁸ esu·cm	0	0
quadrupole moment /10 ⁻²⁶ esu·cm ²	-1.5	-0.4
solubility parameter (298K) /(J·cm ⁻³) ^{1/2}	5.31	8.20

* calculated from gas viscosity ** at 20K

に4～8 ℓ得られるような性能が必要であり、また、工業用酸素富化膜としては、30%濃度の酸素富化空気が1分間に70 ℓ製造できる膜の開発が必要となる。

シリコンゴムあるいはその共重体は、分子鎖間距離が大きく、疎な構造をとると共に屈曲性に富んでいるため有機薄膜中で酸素の透過係数は $3.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$ と最高値を示しているが、 P_{O_2}/P_{N_2} は1.9～2.8と小さな値である。ポリジメチルシロキサンは機械的強度が弱いために、透過係数は僅かながら落ちるが膜の強度を補うため、ポリカーボネートあるいはポリ(4-メチルペンテン-1)などとの共重合体や多孔質支持体を用いたラミネート膜が開発されている^{2) 3)}。性能の優れた酸素富化膜を調製する方法としては、高い拡散係数を得るためにシリコンゴムと同様な高分子鎖の粗な凝集構造をもつ膜素材を見出すか、高い溶解度係数を得るために、膜に酸素溶解性を増すための化合物を添加する等がある。膜に対する酸素溶解性の促進のためにはヘモグロビンのような可逆的に酸素を吸着・脱着するような物質が必要となる。

本節では酸素富化膜として研究されているプラズマ重合薄膜、高分子/液晶/フルオロカーボン三元複合薄膜及びフッ素系人工両性物質複合膜について解説する。

*九州大学工学部応用化学科教授
〒812 福岡市東区箱崎6-10-1

2. プラズマ重合薄膜

酸素富化膜の調製を目的としたプラズマ重合用モノマーとして有機ケイ素モノマー⁴⁾ やフッ素系モノマー⁵⁾ が使用されている。

山本らはベルジャー型プラズマ重合装置を使用して、ポリプロピレン製多孔質膜上に有機ケイ素モノマーのプラズマ重合薄膜を形成した。彼らは有機ケイ素モノマーとしてSi原子の酸化数の異った3種の化合物、テトラメチルシラン(TMS)、ヘキサメチルジシロキサン(HMDS)、及びオクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)を使用した。これら化合物中のSi原子の酸化数は各々、0,1,2である。図-1はこれら有機ケイ素モノマーのプラズマ重合膜の酸素透過速度と酸素と窒素の分離比、 P_{O_2}/P_{N_2} の関係を示したものである。表2は上記3種のプラズマ重合膜のX線光電子分光法(XPS)による分析結果である。各プラズマ重合膜中のSi原子は大部分原料モノマーガスの酸化数に等しいSi原子より構成されている。また、赤外吸収スペクトル測定(IR)よりOMCTSのプラズマ重合膜はポリジメチルシロキサンのIRスペクトルと非常に似ている。上記3種の有機ケイ素プラズマ重合膜の酸素透過性, IR, XPSの結果より、プラズマ重合膜中にポリジメチルシロキサン構造の割合が多い程、 P_{O_2} は大きいが、 P_{O_2}

/ P_{N_2} は低く、Si-CやC-C結合の割合が増加すると共に、 P_{O_2} は減少するが、 P_{O_2}/P_{N_2} が増加する傾向があることが明らかとなった。

次に酸素との親和性の大きいフルオロカーボンモノマーを使った耐熱性プラズマ重合膜による酸素富化について解説する。プラズマ出力、重合基質温度、熱処理時間を変化させ、パーフルオロベンゼンをセルローズ系限外濾過膜あるいは多孔性セラミックス上にプラズマ重合した。反応器は内部平行平板電極をもつベルジャー型反応器であった。図-2は基質温度 273 Kで10w~100wのプラズマ出力で、多孔性セラミックス上に重合したパーフルオロベンゼンのプラズマ重合膜の熱重量測定の結果である。重量保持率95%の温度は、出力、基質温度、熱処理時間の増加と共に上昇する。また、プラズマ出力が大きくなると共に P_{O_2} と P_{N_2} は減少し、 P_{O_2}/P_{N_2} は増加するので、プラズマ出力の増加はプラズマ重合膜の三次元架橋度の促進を意味する。高出力では電子の獲得するエネルギーが高く、活性種の平均自由行程が大きくなり、プラズマがベルジャー全体に広がるため、モノマーは気相中で重合と分解を繰り返しながら基質に沈着するので、滑らかな表面となり緻密膜が得られることがプラズマ重合膜の表面と破断面の走査形電子顕微鏡観察より明らかとなった⁶⁾。図-3はパーフルオロベンゼンを100W, 573Kで多孔性セラミックス上にプラズマ重合した後、573Kで5時間熱処理を行った薄膜の酸素、窒素ガスの透過速度 R_{O_2} ,

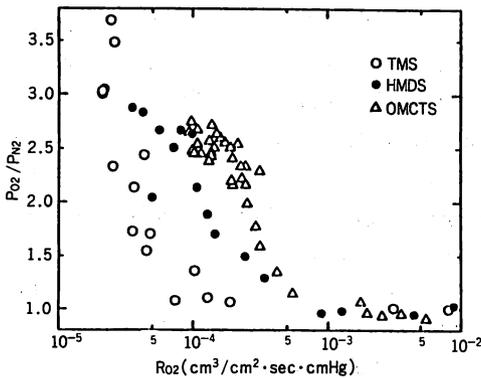


図-1 有機ケイ素プラズマ重合膜の酸素透過速度と分離比の関係

表2 有機ケイ素プラズマ重合膜のX線光電子分析

Monomer	Oxidation Number of Si	Contents(%)
Tetramethylsilane (TMS)	0 ≧1	86 14
Hexamethyl-disiloxane(HMDS)	1 ≧2	73 27
Octamethylcyclo-tetrasiloxane(OMCTS)	2 ≧3	97 3

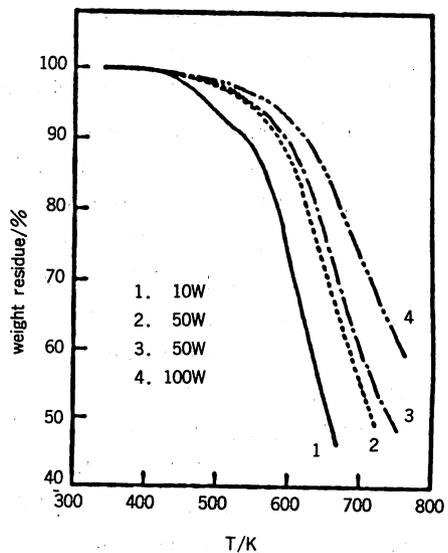


図-2 プラズマ出力を変えて重合したパーフルオロプラズマ重合膜の熱重量測定

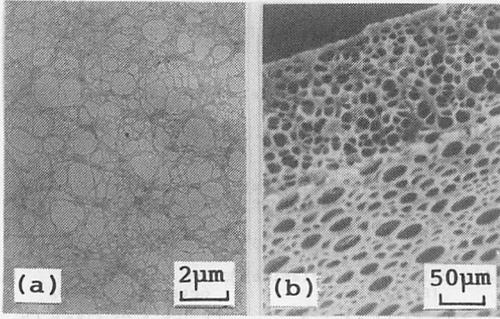


図-5 高分子/液晶複合膜より熱エタノールで液晶を抽出した後のマトリックスPVCの凝集構造, (a)水面展開膜のマトリックスPVCの透過形電子顕微鏡写真, (b)ガラス面キャスト膜のマトリックスPVCの走査形電子顕微鏡写真

水面展開薄膜1枚(厚さ約70nm)からEBBAを抽出した後の透過形電子顕微鏡写真である。キャスト条件を選択することにより、図-5(a)のようにPVCがフィブリル網目構造を形成し、網目中にEBBAが連続相ドメインとして存在する薄膜を調製することが可能である。これを積層することにより(b)のような構造を持つガラス面キャスト膜と類似の膜構造を持つ薄膜が得られる。PVCの体膨張係数、 β は室温から350Kまで $10^{-4} K^{-1}$ のオーダーでほとんど変化しない。EBBAの β は液晶物質の T_{KN} 近傍で極大を示し、液晶の β の値は $6.3 \times 10^{-2} K^{-1}$ とPVCの β の約100倍になる。また、EBBAのネマティック及びアイソトロピック相の β は $10^{-3} K^{-1}$ のオーダーであるためEBBAはPVCマトリックスが形成するスポンジ状孔内を連続相ドメインとして存在すると共に、 T_{KN} 以上の温度域では、PVCとEBBAの β の大きな相違により、PVCのスポンジ状網目から

EBBAがしみ出し膜表面全体に広がる。 T_{KN} を境として、膜表面で液晶が可逆的にしみ出し、引き込むという可逆的な変化をする。 T_{KN} 近傍の複合膜表面における膜組成の変化が、 T_{KN} で気体の透過速度を飛躍的に増大させる原因の一つである⁹⁾。

PVC/EBBA/FC三元複合膜の P_{O_2} はPVC/EBBA二元複合膜の P_{O_2} より大きく、フッ素化合物が酸素吸着剤あるいは酸素キャリアーとして効果のあることを示唆している。FCの化学種別にみると酸素溶解性の大きいPFTAが大きな酸素富化効果を示す。図-6はPFTAの含有量と P_{O_2} の関係である。PFTAを7.2部加えた三元複合膜の P_{O_2} が最大である。PFTAを10.8部添加した場合、界面活性剤を使用しているにも拘らず膜キャ

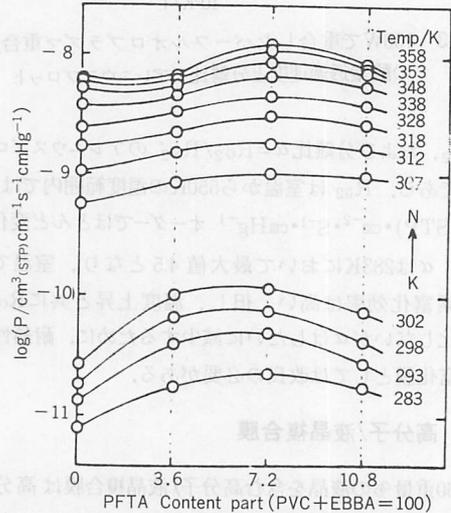


図-6 PVC/EBBA/PFTA三元複合膜の酸素透過係数のPFTA含有量依存性

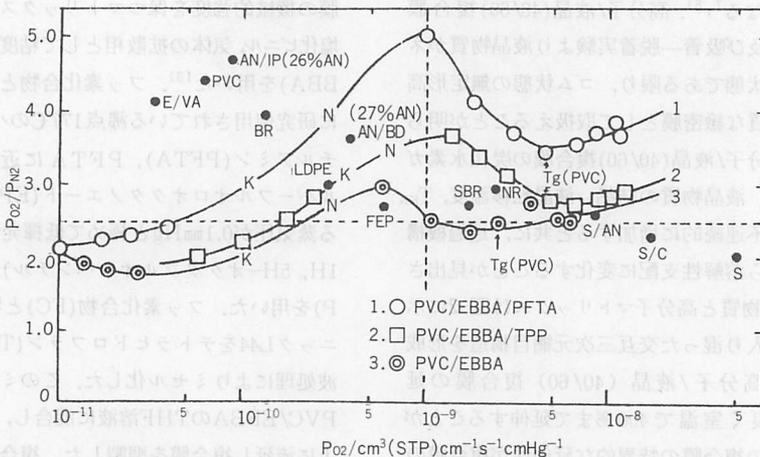


図-7 高分子/液晶二元複合膜と高分子/液晶/FC三元複合膜の酸素透過係数と分離比の関係

スト中にミセルの一部が凝集し、分散状態が不均一となり透過性が下がる。TPPは化学構造中のフッ素の含有率が低いためPFTAと比較して、有機物への相溶性がよく、このような問題は小さい。図-7はFCを含む三元複合膜の分離比 α (P_{O_2}/P_{N_2})と酸素透過係数(P_{O_2})の関係を示したものである¹⁴⁾。横軸の P_{O_2} の増加は測定温度の上昇に対応している。PFTAを7.2部含む三元複合膜の場合、結晶から液晶への転移直後に α が5.1に達する。さらに高温で P_{O_2} が 10^{-8} cm³(STP)cm/cm²sec cmHgオーダーの高透過性領域においても α は3.5~4を維持している。他方、低揮発性で相溶性の点でも優れているTPPを含む三元複合膜では、添加量を増加させることにより、透過係数ではPFTA並に上げることが可能であったが、 α は最大3.7であり、 P_{O_2} が 10^{-8} オーダーの温度領域では、 α は3に近く酸素選択性という観点からはPFTAより劣る。図-7に黒丸で示してある汎用ポリマーの透過データから明らかのように、一般に P_{O_2} が増加すると α は減少する。これに対し高分子/液晶複合膜はマトリックス高分子のガラス転移温度、 T_g 付近(図-7中に矢印で示す)から、温度上昇に伴って P_{O_2} と α が共に増加するという特異な挙動が観測される。これは、 T_g 以上の温度域で、PVCの分子鎖熱運動が活発となり、PVCの分子鎖と酸素との接触頻度が増し、酸素に対するPVCの高選択性の寄与が加わるためと考えられる。

図-8は厚さ70nmの水面展開膜を50層限外沝過膜上に積層した薄膜(厚さ3.5 μ m)及びガラスキャスト膜(厚

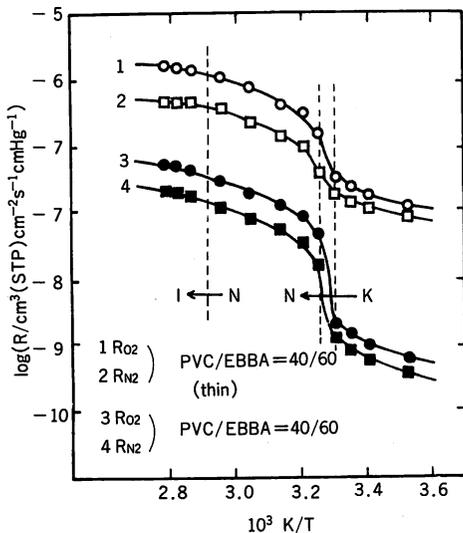


図-8 水面展開膜とガラス板キャスト膜の酸素と窒素の透過速度のアレニウスプロット

さ150 μ m)の酸素及び窒素透過速度である。薄膜(曲線1.2)の場合にも高分子/液晶複合膜における特長の一つである結晶—液晶転移温度前後における透過性のジャンプが観測され、ガス透過速度は薄膜化に相当して約50倍大きくなっている¹³⁾。図-8は水面展開法により、高分子/液晶複合膜は、素材のもつ特性を保持したまま薄膜化することが可能である。酸素に対し高い透過性及び選択性を有するフルオロカーボン含有三元複合膜は、優れた工業用酸素富化膜として実用化が期待されている。

4. フルオロカーボン二分子膜

生体膜は、リン脂質による二分子膜構造から成り、生体内では液晶状態にあって優れた透過機能性を発揮している。リン脂質はリン酸基を含む親水性部分とこれに結合した2本の炭化水素鎖の疎水性部分から成り、二分子膜ラメラを形成している。国武らは疎水部分の炭化水素鎖数が異なり、また、親水性部分の化学種が異なる多くの人工両性物質を合成している¹⁵⁻¹⁹⁾。また、筆者らはこれまでに生体膜をモデルとして合成された種々の人工両性物質を用いて高分子/人工両性物質複合膜やラングミュアプロジェクト膜の水やイオンに対する透過性について検討してきた²⁰⁻²²⁾。さらに、国武らは、水中で形成されるフルオロカーボン二分子膜が、有機分子やイオンに対して非常に大きなバリアー能を有するなど従来のハイドロカーボン二分子膜とは全く異なった膜特性を示すことを明らかにしている²⁴⁾。

本節ではポリビニルアルコール/フルオロカーボン二分子膜の複合膜の膜構造と酸素透過性について解説する。図-9は、固定化フルオロカーボン二分子膜の素材の化学構造である²⁵⁾。超音波照射によりフルオロカーボン二分子膜化合物の水溶液を調整し、このフルオロカーボン二分子膜水溶液をPVA水溶液に種々の濃度で混合した後にガラス板上でキャスト製膜し、厚さ

1) Polymer Binder

poly(vinyl alcohol) (PVA)

2) Bilayer Membrane

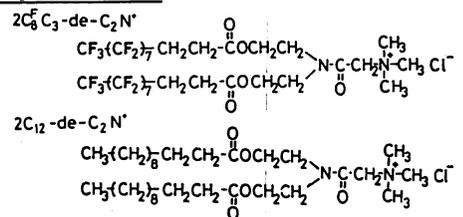


図-9 高分子/フルオロカーボン二分子膜系の素材

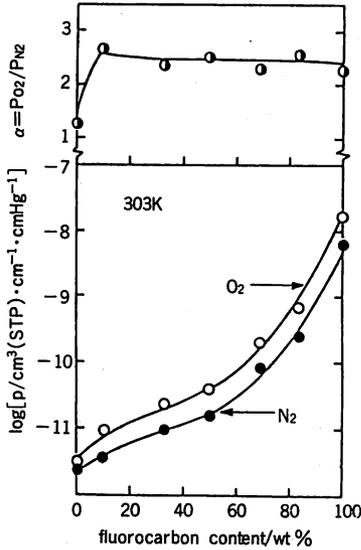


図-10 固定化フルオロカーボン二分子膜の酸素、窒素透過係と分離比のアレニウスプロット

20~60 μmの複合膜を得た。PVA/2C₈^FC₃-de-C₂N⁺ (17/83)複合膜の小角X線散乱写真より、二分子膜の長周期が7次まで観測され複合膜面に平行に二分子層ラメラが規則正しく積層した凝集体が形成されていることが明らかとなった。即ち、フィルム面に対して平行方向に良く発達した2C₈^FC₃-de-C₂N⁺の巨大ラメラ層が形成されている。PVAが水溶性であるため、複合膜を水中で使用することは不可能であるが、γ線照射によって二分子膜状態を損うことなくPVAマトリックスを不溶化でき、複合膜中で二分子膜が水分散系と類似の二分子膜環境にあることが明らかとなった。

図-10はPVA/2C₈^FC₃-de-C₂N⁺複合膜の303Kにおける酸素と窒素の透過係数、P_{O₂}、P_{N₂}と分離比 $\alpha = P_{O_2}/P_{N_2}$ の複合膜組成依存性である。複合フィルム中の2C₈^FC₃-de-C₂N⁺含有量が増すとP_{O₂}もP_{N₂}もともに増大し、とくに60重量%付近から、P_{O₂}の増大は著しい。P_{O₂}はP_{N₂}よりも常に大きな値を示すが、わずかに10重量%の2C₈^FC₃-de-C₂N⁺を添加するだけで、 α は2.7となる。さらに2C₈^FC₃-de-C₂N⁺を増加するとP_{O₂}は増加するが α はほとんど変化せず2.3~2.6の範囲にある。PVA/2C₈^FC₃-de-C₂N⁺ (17/83)複合膜の373KにおけるP_{O₂}は $2.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ で、かつ α は2.3であり、非常に良い酸素富化機能を有している。これら複合膜の表面における化学組成を知る目的で素材の組成比の異なる複合膜のX線光電子分光法(XPS)により表面より深さ1.2~4.5nmの組成元素

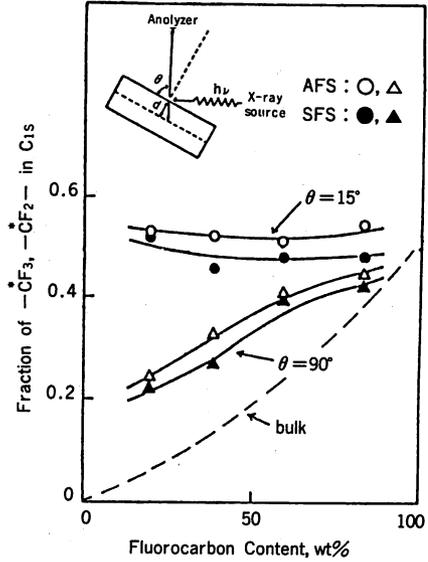


図-11 X線光電子分析による固定化フルオロカーボン膜表面の化学組成の膜組成依存性

の分析を行った。図-11は全C_{1s}中の-C*F₃および-C*F₂-のシグナルピーク強度のフラクション、 $((-C^*F_3 + -C^*F_2-) / C_{1s})$ と複合膜組成との関係である。複合膜の空気面(AFS)とガラス面(SFS)とを比較すると、 $\theta = 15^\circ$ (~12nm深さ)と $\theta = 90^\circ$ (~45nm深さ)共にAFSの方が幾分大きな $(-C^*F_3 + -C^*F_2-) / C_{1s}$ 値を示すが両者の間に大差はない。他方、組成元素の深さ方向依存性を調べてみると、 $\theta = 90^\circ$ ではフルオロカーボン分子膜含有量が増すと $(-C^*F_3 + -C^*F_2-) / C_{1s}$ も増大するが、 $\theta = 15^\circ$ すなわち表面近傍ではフルオロカーボン二分子膜含有量にほとんど依存せず一定であり $(-C^*F_3 + -C^*F_2-) / C_{1s}$ の値は2C₈^FC₃-de-C₂N⁺単独の場合の計算値と非常に良く一致している。XPSの結果は複合膜中のフルオロカーボン二分子膜組成比にあまり関係なく2C₈^FC₃-de-C₂N⁺が複合膜表面に選択的に濃縮されていることを示している。このXPSの結果は図-10の酸素と窒素透過性の結果とよく対応しており酸素と窒素の分離性は主として複合膜表面の2C₈^FC₃-de-C₂N⁺二分子膜層が支配的であると結論できる。他方、P_{O₂}は2C₈^FC₃-de-C₂N⁺単独キャストフィルムでは、 $1.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ まで達し、PVA単独フィルムに比べると5,800倍の増加である。一般に、酸素富化膜として、実用限界値は、 $P_{O_2} > 10^{-9} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ 、 $\alpha \geq 2.5$ であり固定化フルオロカーボン二分子膜は酸素濃縮膜として十分使用可能である。ハイドロカーボン

二分子膜による PVA/2C₁₂-de-C₂N⁺ (50/50) 複合膜の分離比は1.3であり、酸素の透過性も非常に小さかった。

5. おわりに

ヘモグロビンによる酸素取り込み機構が解明されている現在、酸素富化用合成膜の設計にこのアイディアは生かされて良い。拡散性で酸素分離効果をあげるためには、酸素と窒素の物理的性質がほとんど変わらないため、オングストローム以下のオーダーの幾何学的因子の制御が必要となり、膜における超マイクロ分子設計の確立が不可欠となる。

参 考 文 献

- 1) 仲川勲; 膜学入門, 中垣正幸編, 喜多書房, 1979, p273
- 2) W. J. Ward, W. R. Browall R. M. Salemme, J. Membrane Sci., 1, 99(1976)
- 3) D. L. MacLean, T. E. Graham, Chem. Eng., Feb. 25, 54(1980)
- 4) 平井正名, 坂田二郎, 山本豊; 高分子学会予稿集 33(7) 1787(1984)
- 5) 寺田一郎, 梶山千里, 原口俊秀; 同上, 33(7), 1671 (1984)
- 6) I. Terada, S. Washizu, T. Kajiyama, M. Takayanagi, T. Haraguchi; Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn., 26, 223(1983)
- 7) T. Kajiyama, E. Maemura, M. Takayanagi; Chem. Lett., 1979, 679
- 8) A. Kumano, O. Niwa, T. Kajiyama; M. Takayanagi, K. Kano, S. Shinkai; Chem. Lett. 1983, 1327
- 9) T. Kajiyama, Y. Nagata, S. Washizu, M. Takayanagi, J. Membrane Sci., 11, 39(1982)
- 10) 鷺巢信太郎, 梶山千里, 高柳素夫; 日本化学会誌, 1983, 838
- 11) T. Kajiyama, S. Washizu, M. Takayanagi, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3955(1984)
- 12) 菊池裕嗣, 片寄雅弘, 熊野厚司, 梶山千里, 新海征治; 高分子学会予稿集, 33(7), 1679(1984)
- 13) 鷺巢信太郎, 寺田一郎, 菊池裕嗣, 梶山千里, 大森洋; 同上, 33(7), 1667(1984)
- 14) T. Kajiyama, S. Washizu, A. Kumano, I. Terada, M. Takayanagi; J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., 41, (1985)
- 15) T. Kunitake, Y. Okahata, J. Am. Chem. Soc., 99, 3860(1977)
- 16) T. Kunitake, Y. Okahata, Chem. Lett., 1977, 1337, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 1877(1978)
- 17) Y. Okahata, S. Tanimachi, M. Nagai, T. Kunitake, J. Colloid Interface Sci., 82, 401(1981)
- 18) T. Kunitake, Y. Okahata, M. Shimomura, S. Yasunami, K. Takarabe, J. Am. Chem. Soc., 103, 5401(1981)
- 19) T. Kunitake, N. Kimitsuka, N. Higashi, N. Nakashima, J. Am. Chem. Soc., 106, 1978(1984)
- 20) T. Kajiyama, A. Kumano, M. Takayanagi, Y. Okahata, T. Kunitake, Chem. Lett., 1979, 645
- 21) T. Kajiyama, A. Kumano, M. Takayanagi, Y. Okahata, T. Kunitake, Contemporary Topics Polym. Sci., 4, 829 (1984)
- 22) T. Kajiyama, A. Kumano, M. Takayanagi, T. Kunitake, Chem. Lett., 1984, 915
- 23) A. Kumano, O. Niwa, T. Kajiyama, M. Takayanagi, T. Kunitake, K. Kano, Polym. J., 16, 461(1984)
- 24) T. Kunitake, Y. Okahata, S. Yasunami, J. Am. Chem. Soc. 104, 5547(1982)
- 25) T. Kunitake, N. Higashi, T. Kajiyama, Chem. Lett., 1984, 717

