膜透過能 (気体および液体)

山田 純男

Sumio Yamada, 工業技術院製品科学研究所

1. はじめに

ここでは比較的新しい膜透過法である気体透過法 (GP と略記) と浸透気化法 (パーペーパレーション, PV と略記) の測定原理と特長, 測定上の注意事項, 測定装置と実際の測定例について簡単に述べる。

高分子膜を気体や液体が透過する速度は膜を構成している高分子の物理的性質 (結晶性, 立体規則性構造など) と化学的性質 (極性基の種類, 組成, 分布など) に著しく依存していることはいままでもないが, I) 膜の透過面積, II) 膜の厚さ, III) 膜の温度, IV) 膜の両側の圧力あるいは圧力差によって決定される。さらに, 透過する気体および液体, それに含まれる水蒸気, 水分, その他第3成分 (GP では有機蒸気, PV では無機塩など) の共存する場合でも, 高分子膜によっては大きな影響をうける場合がある。

2. 気体透過法と浸透気化法の測定原理および特長

2-1. 気体透過法¹⁾

気体透過法の測定方法の原理は, 測定試料である膜を境界壁として二つの空間を仕切り, 膜の両側の気体の分圧を変えることによって, 高い分圧側から低い分圧側に透過してくる気体の量を検出器で測定し, 単位時間あたりで表わすことである。

GP 測定法を表1に分類し, 検出器と特長を記した。

2-2. 浸透気化法²⁾

浸透気化法は, 膜の一方の側に有機混合液を置き他の側を減圧にするか, あるいは分圧を低く保つことによって膜を透過してくる蒸気を検出器を使って検知しようとする方法である。一般的には透過側に凝集器を置いて透過してきた蒸気を捕集してから分析することが多い。

表2に PV 測定法を分類し, 特長をまとめた。

Permeation Performance of Membrane (Gas and Liquid Permeation)

3. 気体透過法と浸透気化法の測定上の注意事項と測定装置

3-1. 気体透過法

透過曲線のこう配から得られる気体の透過量 q と気体透過係数 P の関係は次式で示される。

$$P = q \cdot l / \{ (P_1 - P_2) A t \} \quad (1)$$

$$P : \text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$$

ここで, P_1, P_2 はそれぞれ高圧側, 低圧側への分圧, A は透過面積, t は時間, l は膜厚である。

P は測定温度での膜材料に固有の値であり, 通常, 膜厚 1 cm, 膜面積 1 cm², 時間 1 秒, 圧力差 1 cmHg あたりの気体の透過量 cm³ を 0°C, 1 気圧 (Standard Temperature and Pressure, STP) に換算した値である。

高圧側から低圧側に透過してきた気体の量を低圧側の圧力増加として測定し, 透過曲線を描き, 直線部分 (定常状態) のこう配から透過係数を, この直線部分の延長と時間軸との交点, すなわち遅れ時間 (time lag) から拡散係数を計算する。測定開始時の低圧側の真空度として 10⁻⁵~10⁻⁶ mmHg (Torr) を用いる場合を高真空法とよんでいる。これに対し 10⁻¹~10⁻² mmHg の真空度を用いる方法が低真空法である。高真空法の測定装置の系統図を図1に示す。

透過セルの構造を図2に示す。透過セルの高圧側と低圧側についているステンレススチール製パイプはコ

山田純男 製品科学研究所
(305 つくば市東1-1-4) 基礎
性能部機能材料課長・工博
昭和35年千葉大工学部卒, 38
年東理大理学部卒, 36年産業
工学試験所 (現製品研) 入所,
現在に至る。専門は分離膜, 特
に有機液体分離膜の合成と評価
の研究。＜趣味＞のんびりした
旅行。

表 1 気体透過法の測定原理の分類と特長

		〔検出器〕	〔特 長〕
気体透過膜の 性能評価法	異圧法	高真空法 (積分型)	マクラウド真空計 バラトロン真空計など
		低真空法 (積分型)	一般真空計 U字型マノメータ
		質量分析法 (微分型)	質量分析器
		容積分法 (積分型)	読取顕微鏡
	等圧法	電極法 (微分型)	微小電流計
		サーミスタ検出法 (微分型)	サーミスタ
		ガスクロマトグラフィ (微分型)	TCD, FID 検出器
		最もオーソドックスな方法、高感度、 高真空を得るのがやっかい、単一ガスのみ	
		最も実用的、取扱い容易、水蒸気共存で 測定可能、単一ガスのみ	
		高価、混合ガスが使用可、高感度、 キャリブレーション必要	
		取扱い容易、高い透過速度を有する系に適 単一ガスのみ	
		高感度、酸素、炭酸ガスのみ。水共存、 水蒸気共存下の測定	
		高感度、単一ガスのみ。キャリヤガス必要、 キャリブレーション必要	
		高感度、市販品は高価、キャリヤガス必要、 キャリブレーション必要、混合ガスが使用可	

表 2 浸透気化法の分類と特長

浸透気化膜の性能評価法	減圧式	真空法	最も一般的な方法で、透過側を真空ポンプで引くと同時に液体窒素や冷媒を使って冷やす方法。
		減圧法	冷媒で透過側を冷やし、真空ポンプは使わないことが多い。
	等圧式	不活性ガス循環式 (N ₂ , He など)	供給側と透過側の全圧は同じであるが、透過側の分圧を抑えるために透過蒸気と関係ない不活性ガスを流すようにしたもの。
		スチームパーペレーション	透過側にスチームを流し、透過側の分圧を低く抑えると同時に蒸発潜熱を供給する熱源としても利用する。
	熱を二次駆動力として利用する	Thermoper vaporation	透過側を減圧にすると同時に膜に温度こう配を与えて膜現象を引き起こす方法。この場合膜は均質膜に限られる。
		膜蒸留	膜に温度こう配を与えるところは同じだが、疎水性の多孔質膜を使うところに特徴がある。
	連続、非連続型	バッチ式 (積分型)	
		連続式 (微分型)	

図 1 高真空法気体透過率測定装置

- A: 水銀シール入口
- B: 水銀シール箇所
- C: ゴムガスケット
- D: 膜(測定試料)
- E: ろ紙
- F: 金属多孔板

図 2 気体透過セル

パールシールを経てパイレックスガラスの真空ラインに溶接される。恒温水槽の温度精度は少なくとも設定温度の $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以下の範囲に保つことが好ましい。

3-2. 浸透気化法

通常の PV 実験を行うときの多連セル型液透過測定装置の系統図の一部を図 3 に図示した。図 4 には一般的な液透過セルの断面図を例示した。図 3 でまず 5 液透過セルに試料膜を装着し、膜の上側に分離すべき供給液を与えたのち、膜の低压側の系を真空ポンプ 1 で排気し、常時 10^{-2} mmHg (1.33 Pa) 以下に保つ。このとき液透過セルは恒温水槽につけて一定温度に保持し、供給液の均一性を維持するためにかくはん機を一定速度で回転させる。

測定操作手順としては、通常膜と供給液が膨潤平衡に到達してから、低压側を真空にしたのちコールドトラップ 11 と 12 を液体窒素で冷却し、コールドトラップを交互に切り換えながらバッチ式に取り外

し、透過液の重量を時間とともに測定して定常状態の透過曲線から透過速度 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\text{ hr}$, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\text{ hr}$), あるいは膜厚を加味した比透過速度 ($\text{g}\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\text{ hr}$) を求める。

一方、分離係数はコールドトラップにたまった液を、Abbe の精密屈折計、ガスクロ、液クロ、カールフィシャー水分計、精密密度計あるいは電位差滴定装置などを用いて測定し、透過液の組成を決定する。さらに次式 (2) を用いて分離係数 (α) を計算して求める。

$$\alpha_{BA} = \frac{Y_B/Y_A}{X_B/X_A} = \frac{Y_B(1-X_B)}{X_B(1-Y_B)} \quad (2)$$

ここで X_A , X_B はそれぞれ供給液の A, B 成分の重量分率, Y_A , Y_B は透過液の A, B 成分の重量分率である。液透過の場合、膜性能の評価データとしてもっとも重要なのは透過速度と分離係数の二つのパラメータである。

4. 気体透過法と浸透気化法の測定の実例

4-1. 気体透過法

〔計算式〕

測定温度 $T^\circ\text{C}$ のとき、容積 $V\text{ cm}^3$ に透過してくる気体が dt 秒間に $dp\text{ mmHg}$ の圧力増加を示すすると、透過係数 P は $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\text{ sec}^{-1}\text{ cmHg}^{-1}$ で表わすすると次式で与えられる。

$$P = \frac{dp}{dt} \cdot \frac{V \cdot 273}{760(273+T)} \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{1}{P_1} \cdot l \quad (3)$$

表 3 気体透過法の測定例

測定試料：改質ポリメチオニン膜		〔測定〕	
膜厚：0.0050 cm, 透過面積：15.9cm ²		時間 (分)	低下側圧力 ×10 ³ mmHg
測定ガス：CO ₂ , 62.3 cmHg			
温度：測定温度 11°C, 室温 27°C		0	0.0024
低下側容積：540 cm ³		1	0.0061
〔プランクテスト〕		3	0.022
時間 (分)	低下側圧力 ×10 ³ mmHg	5	0.351
0	0.0024	7	1.65
20	0.0159	9	4.30
40	0.0220	11	8.21
(真空 5 時間)		14	16.8
		16	23.4
		18	31.1
		20	39.2
		23	53.9
		25	62.9
		28	76.9
		30	85.7

1 油回転ポンプ 2 保護用トラップ 3 ビラニー真空計 4 伸縮自在のスパイラルガラス 5 液透過セル 6 ベント用乾燥管 7 コールドトラップ用ボールジョイント 8 接続用ボールジョイント 9 二方ガラスコック 10 三方ガラスコック 11, 12 コールドトラップ

1 かくはん棒 2 マイターシール 3 ユニバーサルガラスジョイント 4 供給側チャンパー 5 テフロンパッキング 6 試料膜 7 金属多孔板 8 透過側チャンパー 9 コパルシール 10 ケイジョンコネクター 11 キャピラリーチューブ 12 サーミスター挿入部 13 恒温水出入口 14 ジャケット 15 ボルト穴

図 4 液透過セル

〔測定例〕

測定試料としてポリメチオニン膜の酸化物を用いた場合の実験結果を表 3 にまとめた。

測定例の実験条件と結果 ($dp/dt=7.79 \times 10^{-5}\text{ mmHg}\cdot\text{sec}^{-1}$) より、 P は次のように計算される。

$$P = 2.54 \times 10^{-10} [\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\text{ sec}^{-1}\text{ cmHg}^{-1}]$$

高真空法では遅れ時間から拡散係数が求められる。拡散係数は遅れ時間から次式を使って計算される。

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (4)$$

ここで、 θ は遅れ時間、 l は膜厚である。したがって測定例では $\theta=96\text{ sec}$ なので、

$$D = 4.3 \times 10^{-8} (\text{cm}\cdot\text{sec}^{-1})$$

◀ 図5 マイコンによる
透過データ、透過速度
と透過曲線

図6 マイコンによる
屈折率-組成曲線から
の組成の読み取りと分
離係数 ▶

*** KAIKI-SOUKAN , TOUKA-SOKUDO ***

	X	Y
DATA	.667	.68
	1.417	1.506
	2	2.145
	2.75	2.918
	3.333	3.54
	3.833	4.119

PERM.RATE= 677.507 g/m2hr

MEAN	2.33333	2.48467
VAR.	1.42988	1.66051
ST.DEV.	1.19578	1.28861

$$Y = -.0295653 + 1.07753 X$$

SOKAN KEISU = .9999

=== CALCULATION X% === EXP. NO. : EtOH-1
Y DATA = : 1.3425
INITIAL X (%) = : 10

X(%) F(X)
14.0163 0
*** SEPARATION FACTOR ***

SAMPLE NAME=2-2
SAMPLE NUMBER=Gelatin 15wt%+Teflon 0.1

Y(%) IN FEED X(%)
DATA 20 14.0163

SEPARATION FACOTR= 1.53363

4-2. 浸透気化法

液透過実験から得られたデータから、透過速度および分離係数を簡単に求めるために、マイコン用ソフトプログラムを作成し、計算や作図には著者らはこれを用いているので、測定の実例はこれを使って説明する。まず透過速度に関しては、液透過実験から得られた測定時間、透過液重量をそれぞれ入力すると、測定データ、透過速度、透過量-測定時間の関係式および相関係数が表示される。また透過量-測定時間のグラフと最小二乗法によって求めた透過曲線はディスプレイ上とプリンタ上に表わすことができる。図5は酢酸セルロースの均質膜で、水-エタノール混合液(1:1)を25°Cで透過実験を行って得られた測定時間(X_0)と透過液重量(Y_0)を入力し、透過速度として $677 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ が得られた例である。

屈折率から求めるときの分離係数に関しては、カーブフィッティングプログラムを作成した。例えば水-エタノール混合液の膜分離のときは、いくつかの組成の違ったエタノール水溶液に対する屈折率を測定して、これから得られたデータを図6に示すようにプリンターで再現し、確認する。それと同時にディスクにメモリーし、屈折率から組成を求めるときにはこの校正曲線呼び出して透過液の屈折率から逆に組成を求めることを行った。図6のグラフの下段にはこのようにして求めた実例を示した。実験例は水-エタノール

の混合液(20:80)を(液膜+固体膜)のハイブリッド膜で分離し、透過液に屈折率1.3425が得られると、分離係数としては1.53が得られた。なお、本プログラムには n 組のデータ($x_1, y_1; x_2, y_2; \dots; x_n, y_n$)に対して最小二乗法によってデータの近似曲線の方程式を求め、さらに方程式によって与えられた y から x の解をニュートン法により算出する方法である。

5. おわりに

以上、気体透過法と浸透気化法の膜透過性能の測定法について簡単に述べたが、両膜法とも比較的新しい膜分離技術に属するため、測定法がまだ十分確立されていない面もある。気体透過法でいえば、国外の標準試験法は既にASTM (American Society for Testing Materials)³⁾やISO規格⁴⁾があるにもかかわらず、日本工業規格(JIS)⁵⁾の気体透過度試験法が作成されたのは昨年である。

浸透気化法については国内外とも公の試験法はまだ制定されるにいたっていない。現在最も必要とされるのは、標準的な自動装置の開発と普及である。

文 献

- 1) 仲川 勤: 人工膜の性能評価法, 日本膜学会編, 喜多見書房 (1981) p. 59
- 2) 山田純男: 人工膜の性能評価法, 日本膜学会編, 喜多見書房 (1981) p. 30
- 3) ASTM D1434, ASTM D3985
- 4) ISO 2556
- 5) JIS K 7126 (1987)