4 電極法による膜に吸着した高分子物質の 誘電率と導電率の測定

津曲義成・谷岡明彦

東京工業大学工学部有機材料工科 ☎ 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Measurements of Permittivity and Conductivity of Adsorbed Polymer by Membrane Using 4 Terminals Method

Yosinari Tsumagari and Akihiko Tanioka

Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology

2-12-1 Ookayama Meguro-ku, Tokyo 152, Japan.

In order to solve the problems in fouling and antithrombus, it is important to measure the permittivity and the conductivity of polymers adsorbed on hydrophobic and hydrophilic membranes. However, it has not been able to make accurate measurement of the capacitance of membranes adsorbing polymers at low frequency, because of the electrode polarization. We, thus, have utilized the 4 terminals method where the voltage and the electric current were measured by using different electrodes, to minimize the effect of electrode polarization. Using the above method, we measured the dielectric relaxation of Polycarbonate (PC) and Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) membranes adsorbing Poly(vinylpyrrolidone). In case of the PC membranes, the dielectric relaxation was not observed. On the other hand in case of the PTFE membranes, the relaxation was observed only when the amount of Polyvinylpyrrolidone was small. The permittivity of membrane was independent of the amount of adsorbed polymer, on the other hand, the conductivity of the membrane increased with increasing the adsorbed polymer, indicating that the hydrophobic membranes turned to hydrophilic.

Key words : permittivity, conductivity, adsorption, poly(tetrafluoroethylene) membranes, poly(vinylpyrrolidone)

1. 緒 言

膜物性の誘電的研究方法は、広い周波数範囲にわたって膜のキャパシタンスとコンダクタンスとを測定し、その周波数変化のパターンを解析して

内部構造を推定するものである。観測される誘電緩和の要因として、物質を構成する分子の双極子の変化による場合と、コロイドのように物質の集合体として見たときの不均質構造に起因する場合とが考えられる^{1, 2)}。

Fig. 1 An equivalent electrical circuit for 3 phase model

ところで含水高分子膜は、水溶液中で高分子が不均一に混合した系として取り扱うことができる。つまり溶液中に高分子の粒子が浮かんでいるように考えてよい。固体高分子、高分子電解質、コロイドの分野では誘電率、導電率について多くの研究がなされ、1つの測定法として確立されている。特に水溶液-コロイド粒子分散系で行われてきた界面分極理論に基づく誘電緩和現象の測定は、花井によって体系化されている³⁾。この方法を膜-溶液系に適用すると、溶液中で膜を任意の状態、条件に保ちつつ測定が行え、誘電率や導電率を求めることができ、溶液中の膜の状態や構造を知ることが可能である^{4, 5)}。

限外濾過膜、逆浸透膜、電気透析膜、人工透析膜等において、膜の表面への高分子物質の吸着は、透過や分離の性能を低下させるファウリング現象として知られている⁶⁾。また医用高分子材料における抗血栓性や生体適合性の問題は高分子表面への生体高分子（タンパク質）の吸着と関連している⁷⁾。膜表面に吸着した物質の評価方法として、水晶発振子を用いる方法や ATRIR 等分光学的評価方法が知られているが、これらの方法と異なり、界面分極理論による誘電緩和の観察は、溶液中における高分子吸着層の誘電率・導電率を求めることができ界面吸着層の輸送現象や構造や電気的性質の解明に多くの手がかりを与えてくれるものと考えられる。

従来より膜-水溶液系における誘電分散の観察には、向かい合った白金黒の電極板を2枚使用する2電極法を用いてきた⁸⁾。しかしながらこの方法では、周波数が100 KHz以下は電極と水溶液

Fig. 2 Frequency dependence of capacitance C for 3 phase model

の界面における分散が観測され、膜-水溶液間における分散とが重なることがあり、正確な測定が困難であった。そこで測定セルを改良して、電極を4個使用する4電極法により誘電分散の測定を試みた。しかしながらこの改良には多くの問題点が残されており、測定結果をもとに実験系の評価を行い、よりすぐれた測定系を得るために各種の改良と考察を行った。

2. 原 理

花井らは逆浸透膜の誘電分散の測定を行い³⁾、その中で逆浸透膜の構造が多孔性の支持層とち密な活性層の2相構造よりなることから、この系を支持層-活性層-水溶液の3相が平面層状に直列に結合した系とし考察を行っている。本研究で測定を行う高分子吸着系においても、吸着高分子-膜-水溶液の3相が平面層状に直列に結合していると考えられる。この3相直列結合系の誘電緩和は Fig. 1 のような等価回路を仮定することで以下のように表される。

$$\frac{1}{C^*} = \frac{1}{C_a^*} + \frac{1}{C_b^*} + \frac{1}{C_c^*} \quad (1)$$

C^* は系全体の C_a^* 、 C_b^* 、 C_c^* はそれぞれ a, b, c の各相の複素キャパシタンスを表わす。

この式に各相の値を代入し、計算を行うと C^* は次式のような形で表わされる。

(a) An equivalent electrical circuit for 2 phase model

(b) An equivalent parallel circuit for totally observed capacitance C and conductance G

Fig. 3

$$C^* = C_h + \frac{C_l - C_i}{1 + j\omega\tau_p} + \frac{C_l - C_h}{1 + j\omega\tau_q} + \frac{1}{j\omega} G_l \quad (2)$$

この式の実数部より、3相モデルにおけるキャパシタンスの周波数依存性は Fig. 2 のように2つの緩和時間を持つ誘電分散となる。ここで、 C_l 、 C_i 、 C_h はそれぞれ Fig. 2 における低周波数側、中間領域、高周波数側における収れん値で τ_p 、 τ_q は緩和時間である。

しかしながら膜が親水性の場合、膜-水溶液間の界面分極は測定されない⁹⁾。これは膜の内部に水が浸透し、膜相と水溶液相の誘電率および導電率に明確な差がなくなるためと考えられる。このような場合、測定系は単一の緩和時間を持つ電気的等価回路 (Fig. 3 a) で表わされる、膜相と水溶液相が直列に結合した2相モデルと同様になる³⁾。まずそれぞれの相における電気的回路は、キャパシタンス C、コンダクタンス G が並列に結合したものと考える。これより膜相 (m)、水溶液相 (s) の複素電気容量 (C^*)、複素コンダクタンス (G^*) はそれぞれの相のキャパシタンス (C_m 、 C_s)、コンダクタンス (G_m 、 G_s)、角速度 (ω)、虚数単位 (j) を用いて次式で表わすことができる。

$$C_m^* = C_m + \frac{G_m}{j\omega} \quad (3)$$

$$G_m^* = G_m + j\omega C_m \quad (4)$$

$$C_s^* = C_s + \frac{G_s}{j\omega} \quad (5)$$

$$G_s^* = G_s + j\omega C_s \quad (6)$$

2相モデルの場合、系全体としては2つの相が直

列に結合していることから Fig. 3 b のような電気的等価回路になる。したがって系全体の複素電気容量、複素コンダクタンスは次のようになる。

$$\frac{1}{C^*} = \frac{1}{C_m^*} + \frac{1}{C_s^*} \quad (7)$$

$$\frac{1}{G^*} = \frac{1}{G_m^*} + \frac{1}{G_s^*} \quad (8)$$

(7)、(8) 式に (3)~(6) 式を代入して、それぞれの実数部を計算する。系全体を CG 並列回路とおくとそのキャパシタンス C、コンダクタンス G の周波数依存性は次式となる。

$$C = C_h + \frac{C_l - C_h}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (9)$$

$$G = G_l + \frac{(G_h - G_l)(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (10)$$

ここで

$$C_h = \frac{C_m C_s}{C_m + C_s} \quad (11)$$

$$C_l = \frac{C_m G_s^2 + C_s G_m^2}{(G_m + G_s)^2} \quad (12)$$

$$G_l = \frac{G_m G_s}{G_m + G_s} \quad (13)$$

$$G_h = \frac{G_m C_s^2 + G_s C_m^2}{(C_m + C_s)^2} \quad (14)$$

$$\tau = \frac{C_m + C_s}{G_m + G_s} \quad (15)$$

C_l 、 C_h 、 G_l 、 G_h はそれぞれキャパシタンス、コンダクタンスの低周波、高周波における収れん値であり、 τ は緩和時間である。このときキャパシタンス、コンダクタンスの周波数依存性は Fig. 4 のようになる。測定により4個の収れん値を求めることで、次式により膜相の誘電率 ε_m 、導電率 κ_m を求めることができる。

$$\varepsilon_m = \frac{C_m d}{\varepsilon_v S} \quad (16)$$

$$\kappa_m = \frac{G_m d}{S} \quad (17)$$

ここで ε_v は真空の誘電率、S は膜の断面積である。

3. 実 験

3.1 測定装置および測定方法

今回測定に用いた4電極法の測定装置をFig. 5に示す。従来本研究では一対の電極で電流、電圧を同時に測定する2電極法を用いていた。電解質を含む溶液に金属電極が接するとき、加えられた電場により移動したイオンは、水溶液-電極界面において電気2重層を形成し、この電気2重層が周波数依存性を持つことにより電極分極が生じる¹⁰⁾。このような電極分極の誘電分散に対する影響は以下のように表される。

まず試料と電気分極を含んだ系の等価回路はFig. 6の様に表される。これをRC並列回路として計算を行うと次式となる。

$$\frac{R}{1+(\omega RC)^2} = R_p + \frac{R_s}{1+(\omega R_s C_s)^2} \quad (18)$$

Fig. 4 The capacitance C and conductance G as a function of frequency f for 2 phase model

Fig. 5 A schematic diagram of the experimental system using the 4 terminal method

$$\frac{1}{\omega C} \frac{1}{(\omega C)^2} = \frac{1}{\omega C_p} + \frac{1}{\omega C_s} \frac{1}{1+(\omega R_s C_s)^2} \quad (19)$$

このとき $\omega RC \ll 1$, $\omega R_s C_s \ll 1$, $R_p < R_s$ と仮定すると

$$R = R_p + R_s \quad (20)$$

$$C = C + (1/\omega R^2 C_p) \quad (21)$$

となる。この式から電極分極の効果は、低周波域におけるキャパシタンス、および高電導度の溶液ほど影響を受けることがわかる。

2電極法においても電極としてPt-C電極を用いて電極の表面積を大きくしたり、試料のコンダクタンスを下げることで、電極分極の影響を低減することが可能であるが完全には除去できない。また試料のコンダクタンスを下げることは、先ほどの理論において述べた緩和周波数の式より緩和周波数が上昇する。測定周波数が高周波数域の場合には、残留インピーダンスの影響を受ける場合がある。また試料のコンダクタンスを下げるためには、水溶液の電解質濃度を小さくする必要があるが、実際の測定においては水溶液の電解質濃度が過剰に希薄な場合には測定値が不安定になるため、試料のコンダクタンスを下げすぎることは望ましくない。

ところで4電極法ではFig. 5に示すように、電流供給電極と電位測定電極はそれぞれ別になっており、電位測定電極に対しては高インピーダンスの電圧計で測定することで、電極分極の発生を抑えている。電流供給電極として直径25mmの円盤状のPt-C電極を用いた。一方電位測定電極としては直径0.7mmのAgCl電極を、セルの内径に合わせてリング状にカットしたシリコン板

Fig. 6 An equivalent electrical circuit of the polarization impedance in series with the sample

に接着固定したものを使用した。測定の際はこの電極のついたシリコン板で両側から膜をはさみ、これを左右のセルの間に固定して測定を行った。このような構成の測定用セルを YHP4192A インピーダンスアナライザーに接続し、5 Hz~13 MHz の周波数範囲で系全体のキャパシタンス、コンダクタンスの周波数依存性を求めた。

ところで電位測定用の Ag/AgCl 電極はシリコンゴムに接着されていることから、測定した値は実際の系とシリコンゴムの容量成分との並列の回路となり、このシリコンゴムの容量成分の影響を受けている可能性が考えられる。このような問題を回避するためには電極をシリコンゴムと分離して設置した方がよい。このため Fig. 7 に示すように電位測定用の Ag/AgCl 電極がシリコンゴムに接触しないよう、シリコンゴム中に塩化ビニルよりなる内径 1 mm のパイプを通しそこへ直径 0.2 mm の Ag/AgCl 電極を内壁に接触しないように固定した。Schwan によると電極部分が溶液に接していれば問題がない¹⁰⁾。そこでこれらの結果を上記の Ag/AgCl 電極がシリコンゴムに接着された系と比較した。

また電解質水溶液としては KCl 水溶液 0.5~50 mM を用いた。KCl の添加は測定におけるコンダクタンスの安定性を高めるとともに、前章の原論における緩和時間 τ の (15) 式より水溶液の濃度変化によりコンダクタンスを変えることで緩和周波数を調整することが可能である。

Fig. 7 Ag/AgCl voltage electrode

3.2 試料

試料としては、ポリカーボネート膜（野村マイクロサイエンス社）平均孔径が $\phi=0.015, 0.1, 0.4, 3.0 \mu\text{m}$ を有するものと、ポリテトラフルオロチレン膜で孔径が $\phi=0.05, 0.1, 1.0 \mu\text{m}$ を持つものを使用した。また吸着物質としてはポリビニルピロリドン (M.W. 40,000) を使用し、0.5, 1, 2, 3, 4, 5wt% の水溶液中で吸着を行なった。ガラス製のセルの間に膜を固定し、片側にポリビニルピロリドン水溶液、もう片側にイオン交換水を入れ、1, 2, 3, 4 時間膜の片面に吸着させた後測定を行った。ポリビニルピロリドンは親水性高分子であると同時にこれらの高分子多孔膜に吸着する。

3.3 測定結果の解析と誘電率・導電率の算出

2 相モデルの理論における C_l, C_h, G_l, G_h から以下の計算を行って各相のキャパシタンス、コンダクタンスを算出することができる。

$$A = \left[\left(1 - \frac{C_l}{C_h} \right)^{-1} - \left(\frac{C_h}{C_l} - 1 \right) \right] \left(\frac{C_l}{C_h} - 1 \right)^{-1/2} \quad (22)$$

$$Y_f = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{1}{A} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (23)$$

とおくと、

$$C_m = \frac{C_h}{Y_f} \quad (24)$$

$$C_s = \frac{C_h}{1 - Y_f} \quad (25)$$

ここでもし $A > 0$ であれば、

$$X_f = Y_f + \left[Y_f (1 - Y_f) \left(\frac{C_h}{C_l} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (26)$$

もし $A < 0$ であれば

$$X_f = Y_f - \left[Y_f (Y_f - 1) \left(\frac{C_h}{C_l} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (27)$$

$$G_m = \frac{G_l}{X_f} \quad (28)$$

$$G_s = \frac{G_l}{1 - X_f} \quad (29)$$

これらの式を用いることで試料のパラメータを決定することができる。

4. 結果と討論

まず 4 電極法と 2 電極法による KCl 水溶液のキャパシタンスの測定結果を Fig. 8 に示す。この図によると 2 電極法で 100 kHz 以下のところに電極と溶液界面に発生する分極の影響により分散が見られる。一方, 4 電極法によると 10 kHz 以下のところに分散は移動しており, 低周波数側

Fig. 8 Frequency dependence of Capacitance for 4 terminal and 2 terminal method

(a) Capacitance C of PC membranes adsorbing polyvinylpyrrolidone (5wt% aq.)

(b) Conductance G of PC membranes adsorbing polyvinylpyrrolidone (5wt% aq.)

Fig. 9

からデータが得られることを示している。そこで次に Fig. 6 に示した装置を使用して, 4 電極法によるポリカーボネート膜にポリビニルピロリドン を吸着させた膜のキャパシタンスおよびコンダクタンスの周波数依存性を求める測定を行った。これらの結果を Fig. 9 a, b に示す。いずれの結果も低周波数側および高周波数側においてキャパシタンスとコンダクタンスは収れん値を示す。それぞれのグラフから低周波, 高周波の収れん値を求め, 理論より吸着層のキャパシタンス, コンダクタンスを求めた。さらに (9), (10) 式から Cole-Cole プロットを行い, 収れん値が著しくずれていないことを確認した。これらの結果によると, 得られたキャパシタンスは, ほぼ $0.5 \sim 0.9 \mu\text{F}$ となり膜の孔径, 吸着時間に対し依存性を持たない。またコンダクタンスはいずれの膜に対してほぼ一定の値 $1.0 \text{ ms} \sim 1.8 \text{ ms}$ を示し, 孔径, 吸着時間に依存しない。本試料における空孔は直円筒状のものが膜の片面から他方の面に貫通しており, コンダクタンスは開孔率が大きくなるほど増加する。吸着物質は空孔上も覆っていると考えたと吸着相のコンダクタンスは, 水溶液相の KCl 水溶液が吸着相に浸透するためと考えられるので, コンダクタンスは開孔率の影響を受けることになる。しかしながらコンダクタンスはほぼ一定の値となり実験結果は矛盾していることになる。さらに膜の孔径は最も大きい膜では $3.0 \mu\text{m}$ であり, このような孔径の大きな膜において分子量

Fig. 10

Table 1 Permittivities and conductivities of PTFE membranes adsorbing Polyvinylpyrrolidone (PVPd)

Pore size	Concentration of PVPd (wt%)	ϵ_m	κ_m (mS/cm) $\times 10^7$
1.0 μm	0.0	1.56	1.40
	0.5	1.56	1.50
	1.0	1.79	1.97
0.5 μm	0.0	1.78	0.22
	1.0	2.60	6.73
0.1 μm	0.0	1.91	0.20
	1.0	2.20	4.35

40,000 の高分子が孔を完全に埋め尽くすような吸着相が形成されるとは考えにくい。以上のことは実験結果が高分子の構造に基づくよりもむしろ測定系に問題があることを示唆している。ところで電位測定用の Ag/AgCl 電極はシリコンゴムに接着されていることから、測定した値は実際の系とシリコンゴムの容量成分との並列の回路となり、出現した分散はこのシリコンゴムの容量成分の影響といえる。そこでこのような問題を回避するために Fig. 7 に示すように電位測定用の Ag/AgCl がシリコンゴムに接触しないようにして誘電分散の測定を行った。実験に先立ち KCl 水溶液に誘電分散測定を行ったところ、前回と同様に 2 電極法と異なり 10 KHz 以下の低周波側に分散がずれた。次にポリカーボネート膜—水溶液系で

はほとんど誘電分散は観察されなかった。このことは、本膜が親水化処理されており、空孔中に水溶液が浸透して膜相が外部水溶液相と同じ誘電率を有するものと考えることができる。次に $\Phi = 0.015 \mu\text{m}$ のポリカーボネート試料にポリビニルピロリドン を 1 時間吸着させ、誘電分散の観測を行った。この結果誘電分散は観察されず系が 2 相系でないことを示している。これは膜に対し親水性の物質を吸着させた場合、膨潤により吸着相と水溶液相の誘電率および導電率がほぼ同じ値になるためと考えられる。

ところでポリテトラフルオロエチレン膜—水系においてキャパシタンス、コンダクタンスを求めたところ孔径の大きさにかかわらず誘電分散が観測された。また得られた比誘電率は $\epsilon_m = 2.0$ で固

体のポリテトラフルオエチレンで求められている値とほぼ一致している。このことは、空孔中に水溶液が入っておらず、完全な2相を形成していると考えられる。ポリテトラフルオエチレン膜に対しポリビニルピロリドン吸着させた試料のキャパシタンス、コンダクタンスの周波数変化をそれぞれ Fig. 10 a, b に示す。ポリビニルピロリドン水溶液の濃度が低い場合は誘電分散が観測され、濃度が増加すると分散が減少した。また分散の観測された試料の膜相の誘電率、導電率を計算した結果を Table 1 に示す。水溶液濃度増加にともない誘電率は大きな変化が見られないが、導電率は増加するという結果が得られた。これらの結果は疎水性の膜がポリビニルピロリドンの吸着にともない親水性になっている事を示している。さらに水溶液中の膜を取り出しイオン交換水にて水洗乾燥後接触角を測定したところ、ほとんど観察されなかった。

またこのような4電極法を用いて測定を行った場合、高周波域においてコンダクタンスの減少が見られた。このことに対してはセルおよび電極の設計上、電流供給用電極と電位差測定用電極でケーブル長が異なるために、高周波域で電流と電圧の位相差が正しく検出されていない可能性が考えられる。これを正しく測定するためには、セルおよび電流供給用電極の形状を変更し位相差のずれをなくす必要がある。

5. 結 論

誘電緩和の測定において4電極法を用いることで、2電極法に比べて電極分極の影響を受ける周波数領域を下げる事が可能となり、これより低い周波数領域までの誘電緩和の測定が可能となった。このとき、電位測定用電極はパッキング用ゴムに接触してはならないことが明らかとなった。親水性高分子を高分子多孔膜に吸着させた系は、吸着高分子—多孔膜—水溶液の3相直列結合モデル

に対応するが、吸着高分子中に多量の水を含んでいるために、水溶液相と同じ状態となり2相直列モデルで扱えることが明かになった。ポリカーボネート—ポリビニルピロリドン吸着系では、膜および吸着高分子膜含水量が高く、水溶液相と同等になり誘電緩和は観測されなかった。ポリテトラフルオエチレン—ポリビニルピロリドン吸着系において高分子を低濃度水溶液で吸着させたときは誘電緩和が観察され2相系として扱うことができるが、高濃度水溶液中で吸着させたときは、緩和現象がほとんど観察されず1相系に近づくことが示された。

謝 辞

本研究を行うにあたり通産省工業技術院物質工学工業技術研究所 神谷義紀氏には実験に対する助言をはじめとして大変お世話になりました。また本論文を書くにあたり東京都立大学 川村尚子氏に色々とお手伝いをいただきました。深謝いたします。

文 献

- 1) A. Chelkowski, "Dielectric Physics", Elsevier, 1980
- 2) T. Hanai, *Membrane*, **14**, 101 (1989)
- 3) 花井哲也, 表面, **6**, 524 (1968)
- 4) H. Zhang, T. Hanai, N. Koizumi Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **61**, 265 (1983)
- 5) H. Zhang, H. Sekine, T. Hanai, N. Koizumi *Membrane*, **8** (4), 249 (1983)
- 6) H. Nabetani, M. Nakajima, A. Watanabe *Membrane*, **13** (1), 51 (1988)
- 7) 荻原文二, 橋本光一, 「膜による分離法」, 講談社, 1974
- 8) A. Rost, "Messung dielektrischer Stoffeigenschaften", Vieweg, 1978, Braunschweig
- 9) 奥村淳, 田口大, 谷岡明彦, 宮坂啓象, *Polymer Preprints, Japan*, **40**, 7, 2134
- 10) H. P. Schwan *Biophysik*, **3**, 181 (1966)

(受付 1995年4月4日)