●日本膜学会第 18 年会特別講演

高分子への気体・蒸気の収着

小 谷 壽

京都大学名誉教授 ☎ 603 京都市北区小山西花池町29

Sorption of Gases and Vapors in Polymers

Hisashi Odani

Institute for Chemical Research, Kyoto University
Uji, Kyoto 611, Japan

This paper reviews some theories and models which are employed in analysis, interpretation, simulation, and prediction of equilibrium and unsteady-state sorption behavior of gases and vapors in non-porous polymer membranes. Applicability of 2- and 3-parameter adsorption isotherms to treat quantitatively the equilibrium sorption behavior is discussed. Sorption isotherms of organic vapors in a di-substituted polyacetylene, poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne], membrane is quoted. It has been shown that a treatment, which takes account of both adsorption on the internal and external polymer surfaces with lateral penetrant-penetrant interaction and dissolution into the polymer network, reproduces satisfactorily the complex shape of the sorption isotherms. The limitations of the dual-mode sorption model are discussed in light of recent results of spectroscopic measurements of systems of gases and glassy polymers. The analysis and the interpretation of nonsteady-state sorption behavior of gases and vapors in rubbery polymer membranes are discussed in terms of the free volume models developed by Fujita and by Vrentas and Duda.

Key words : sorption/polymer membrane/sorption isotherm/dual-mode sorption model/sorption process/free volume model

1. はじめに

無孔性（非多孔）高分子膜への気体・蒸気の透過過程は、まず膜の表面層で気体・蒸気分子の収着（吸着と吸収をひとまとめにした学術用語¹⁾、あるいは溶解）が起こり、次いで収着した分子が膜中を移動（拡散）することによって進む。すなわち、この溶解—拡散²⁾機構によれば、平衡的性

質である収着特性と動的な物性である拡散特性が、透過過程を支配する2つの主要因子である。この総説の前半では、平衡収着量の解析や数量的表現に用いられている、種々の収着等温式や二元収着モデルなどの適用を、膜科学の立場から述べる。後半では、収着の動的過程、すなわち拡散過程について、Fick型過程に限って、拡散係数の濃度依存性と、その自由体積モデルによる解析な

Fig. 1 Typical sorption curves.

どについて述べる。

2. 収着等温線, 収着等温式

平衡状態において収着している気体・蒸気分子の、高分子の単位体積あるいは質量当たりの量 C と平衡圧 p との関係を表す収着等温線の基本的なものを、Fig. 1³⁾ に示す。低分子-高分子系が熱力学的理想系である場合には、(1) の Henry 型と呼ばれる直線となる。低分子と高分子鎖中の基や高分子固体中の吸着座席との間に強い局所的相互作用があるときには、等温線は曲線 (2) の形となる。高分子と低分子がともに無極性か、あるいは極性があってもそれが弱い場合には、等温線は一般に曲線 (3) の形になる。

p が小さい領域で (2) の形の C 対 p 関係の定量的な記述には、低分子の局在化吸着を考慮した物理吸着理論により導かれた等温式が用いられている³⁾。2 個のパラメーターをもつ等温式には、Langmuir の式⁴⁾、Brunauer, Emmett, Teller の式 (∞ -BET 式)⁵⁾、Jura, Harkins の式⁶⁾、Freundlich の式⁷⁾ などがある。3 パラメーターの等温式には、吸着が有限な n 層までしか起こらないとした n 層 BET 式⁵⁾、Halsey の式⁸⁾ などがある。これらの等温式は、収着等温線の数量的表現に極めて便利であるが、吸収が主現象と考えられる高分子固体中への気体分子の収着では、固体表面への吸着と環境が非常に違うことを考慮に入れた上での適用、考察が要求される。

Fig. 1 の (3) の形の等温線は、低分子と高分子の無秩序な混合を仮定した、Flory, Huggins

Fig. 2 Calculated sorption isotherm of ethanol vapor in PMSP at 25°C.

The parameters used are : $C_A' = 61.8 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ g}^{-1}$; $K = 1.15$; $k = 3.35$; $S_0 = 75.5 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ g}^{-1}$; $\gamma = 0.98$; $p_0 = 0.08$. Unfilled circles are experimental¹²⁾.

の高分子溶液論により導かれた等温式⁹⁾ によって説明される。この式は、Vrentas, Duda の自由体積モデルによる、拡散係数およびその濃度依存性の予測¹⁰⁾ でも使われている。

これまでは単純な形の収着等温線について述べてきたが、次に複雑な形の等温線の定量的表現、シミュレーションをどのように取り扱えばよいかを示した一例を挙げる。二置換ポリアセチレンである [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] (PMSP) の膜は、合成高分子膜のうち最高の気体透過性を示すものとして非常に有名である¹¹⁾ が、この膜へのエタノールなどの有機低分子蒸気の収着等温線は、Fig. 2¹²⁾ に測定点を白丸で示したように、非常に複雑な形をしている。

この複雑な形の等温線は、以下に示すようにして数量的に取り扱うことができる。低分子の収着量 C は、PMSP 膜の外部表面と、膜中に多数存在することが電子顕微鏡観察によって明らかにされている、直径が約 $1 \mu\text{m}$ の円筒形状のボイドの内部表面への吸着量 C_A と、高分子網目への溶解

量 C_s の和として表されるものとする。すなわち

$$C = C_A + C_s \quad (1)$$

低圧領域において主として等温線の形を定める C_A に対しては、Fowler が統計力学を用いて導いた関係¹³⁾

$$C_A = C_A' \theta, \quad (2)$$

$$x = \theta / [(1 - \theta) K] \cdot \exp(-k\theta) \quad (3)$$

を用いる。ここで、 θ は単分子層吸着座席が低分子で覆われている分率、 x は気体圧力 p とその温度における飽和蒸気圧 p_0 との比、すなわち相対蒸気圧、 C_A' と K はLangmuir 吸着理論の容量定数および親和力定数に相当するパラメーター、 k は吸着した低分子同士の間相互作用の測度となるパラメーターである。

C_s は、相対蒸気圧があるしきい値を超えると高分子網目への低分子の溶解が始まるとすれば

$$C_s = S_0 \exp[\gamma(x - x_D)] \cdot (x - x_D), \quad x \geq x_D \quad (4)$$

と表される。ここで、 x_D は相対蒸気圧のしきい値、 S_0 、 γ はパラメーターで、後者は高圧領域で収着量が急激に増加することを考慮したものである。Fig. 2には C_A および C_s の計算曲線を破線で、またこれらの和 C の計算線を実線で描き、測定点と比べられている。図説明に示した6個のパラメーターを用いて、測定結果は満足に再現されている。

複雑な形の収着等温線の数量的表現の1例を示したが、これと類似の取扱いは表面化学などの分野で過去に多くされてきている。したがってこのような取扱いが必要となったときには、表面化学の領域の文献^{14~17)}から目的に合う等温式を探すが、膜工学では役立つであろう。

3. 二元収着モデル

ガラス状高分子への気体の溶解度があまり高くないとき、 p が低い領域で p 軸に凹、 p の増加とともに直線に近づいていき、高圧領域では完全に直

線となる収着等温線が観察されることが多い。この形の等温線は、Barrer ら¹⁸⁾ および Michaels ら¹⁹⁾ の提案した二元収着モデルによってよく説明できる。このモデルでは、ある圧力 p のもとに高分子固体に収着した気体の量 C は、Henryの法則に従う量 C_D と、Langmuirの吸着理論に従う量 C_H との和であるとする。 C_D によって表される収着モードに関与する機構は、有機低分子液体への気体の溶解機構と同じであろうと考えられ、一方 C_H によって表されるモードは、ガラス状高分子固体中に多数存在している空孔、マイクロボイドへの気体分子の吸着と想像されている。すなわち収着等温線は

$$C = C_D + C_H \\ = k_D p + C_H' b p / (1 + b p) \quad (5)$$

によって表される。ここで k_D はHenry 則定数、 C_H' 、 b はそれぞれLangmuir 定数、親和力定数と呼ばれるパラメーターである²⁰⁾。二元収着モデルは多くの気体—ガラス状高分子系の収着挙動をよく説明し、結果の解析や考察に用いられるだけでなく、挙動の予測にも役立っている^{20~24)}。さらにこのモデルは、高分子膜を通っての低分子の透過にも拡張され、この二元輸送(移動度)モデルも多くの系の挙動の解析や予測に成功している^{20~24)}。気体・蒸気の膜透過、あるいは気体分離の工学に関しては最も優れたモデルの1つであると言っても過言ではない。しかし膜科学の立場からすると、考慮すべき問題点がいくつかあるように思われる。

まず問題となるのは、Frisch, Stern が指摘している²⁴⁾ように、高分子固体中でLangmuir 型収着が起こるとされている場所に対して、空孔、マイクロボイド、あるいは高分子鎖間のギャップと、いろいろな表現が用いられていて、この収着モードの分子レベルでの像が一向に明らかでないことである。もしこの空孔などと呼ばれているものの大きさが、ガラス状高分子固体中に存在する、電子顕微鏡で観察することのできない、分子レベルあるいはこれに近いレベルの大きさであるとする、この空孔の壁への気体分子の吸着を考えた

Fig. 3 Plots of diffusion coefficient against penetrant concentration for sorption of ethyl acetate in poly(methyl acrylate) at different temperatures^{3,2)}.

き、その環境は Langmuir 理論の誘導で考えられた環境⁴⁾とはあまりにも違いすぎる。したがって、パラメーター C_H' についての議論は定性的には認められても、 b に関する考察は全く異なる立場よりしなければならない。ちなみに、その理由は推察できないが、膜科学に関する多くの論文では、考察は専ら C_H' についてのものに限られており、 b に関する議論はわずかしか見受けられない。

次に挙げられる問題点は、高分子固体に収着した低分子に、二元収着モデルで考えられているような2つのモードによる異なる種類のものがあることが、収着測定とは全く別の実験によって、ただ1つの古い報告²⁵⁾を除いては、いまだに実証されていないということである。最近のポリカーボネート、ポリスチレンへの $^{13}\text{CO}_2$ 収着の NMR 研究からは、2種類の収着低分子の存在に対する決定的証拠は得られていない^{26, 27)}。また、 CO_2 を収着したポリメタクリル酸メチルなどのガラス状高分子固体についての、赤外分光法による最近の研究も、二元収着モデルの、2種類の収着低分

子が存在するという基本的仮定に対して否定的な結果を与えている²⁸⁾。

3番目の問題点として、パラメーター C_H' と収着気体分子の Lennard-Jones の力の定数の間の関係がある。 C_H' の対数と力の定数の関係は直線で表されるが、Langmuir の理論からは、パラメーター b についてこのような依存性が考えられても、 C_H' については期待されない²¹⁾。

以上述べてきたように、膜科学の分野では二元収着モデルを分子論的なモデルと見るにはいくつかの疑問がある。すなわち、高分子物理化学のモデルとして二元収着モデルを見ると、現象論的な面が非常に強いモデルであって、このモデルを用いた解析の結果に基づいて、分子レベルでの詳細な議論を展開することは適当ではない。

4. Fick 型過程

ゴム状高分子膜への気体・蒸気の動的な収着の過程、あるいは吸収過程、および脱着の過程は、Fick 型である^{22~24, 29, 30)}。すなわち、収着量を時間の平方根に対してとった、いわゆるフィッキアンプロットは、初期から平衡収着量の半分以上に達する領域にわたって直線が続き、その後変曲点が現れず、時間軸に対して凹となって平衡に達する。脱着のフィッキアンプロットも同様な形である。このような収着過程の特徴は、数学的モデルによって表現できる^{22~24, 29~31)}。

Fick 型の収着・脱着過程を解析して、一定、あるいは濃度の関数としての拡散係数を求める方法は確立している^{22~24, 29~31)}。収着・脱着過程が上に示した特徴をもっていない非 Fick 型の場合には、一般に収着・脱着過程の解析から拡散係数を評価することはできない。有機蒸気—ゴム状高分子系の拡散係数は低分子濃度とともに増加し、酸素などの単純気体あるいは水蒸気との系では拡散係数は濃度に依存しない場合が多い。前者の系の典型的な例を Fig. 3³²⁾に示す。図から明らかなように、拡散係数は温度が高くなるとともに大きくなる。

Fig. 4 Fujita plots for sorption of ethyl acetate in poly (methyl acrylate).

D_T is the thermodynamic diffusion coefficient ; $D(0)$ is the value of D_T in the zero concentration limit ; and v is the volume fraction of ethyl acetate^{3,2)}.

5. 自由体積モデル

前節に述べた低分子-高分子系の拡散係数の濃度や温度への依存性は、自由体積モデルによってよく説明することができる。自由体積は、もともと、剛体球モデルや擬結晶モデルでは説明が難しかった、低分子液体の流動性を説明するために導入された概念であるから、これを高分子を含む系に用いることができるのは、系がゴム状態にあるときに限られる。ゴム状高分子について、ある温度で、測定された体積と高分子を構成する原子、原子団の占有体積との差を、自由体積と定義するのが、最も一般的な定義である。ゴム状態では自由体積分率は温度とともに増加し、これに基づいて拡散係数の温度依存性が説明される。低分子および高分子物質の流動を扱うレオロジーの分野、すなわち動的物性を対象とする分野では、系のガラス転移温度以下の状態では、自由体積分率は一定であると認識されている（ガラス転移に対する等自由体積理論）。したがって、ガラス状態のある温度で、未緩和体積と呼ばれている、測定され

た体積と占有体積の差を自由体積と呼ぶことは、高分子物性の関係する議論では、いたずらに混乱を生むだけである。

高分子固体に収着された低分子は、高分子に比べて大きい自由体積をもっているものと考えられる。したがって高分子への気体・蒸気の収着が起こると、系の自由体積は収着量に比例して増加する。藤田^{29, 30)} および Vrentas, Duda^{10, 33)} の自由体積モデルは、このことに基づいて展開されたものである。藤田のモデルは、Fig. 4³²⁾ に示したように、Fig. 3 の測定結果を非常によく説明する。Fig. 4 で、丸印が測定結果から藤田モデルにより計算した、いわゆる藤田プロットである。藤田モデルでは自由体積分率は、Vrentas, Duda モデルのように高分子の占有体積の値などを用いて定められているのではなく、移動度と関係させて、いわば動的な定義がされている。このために藤田モデルは、自由体積に対して明確な物理的イメージを描くことが難しく、また Vrentas, Duda モデルのように、拡散係数とその濃度依存性を予測することができないという欠点をもつ³⁴⁾。一方、Vrentas, Duda モデルは、低分子成分のガラス転移温度のデータが必要なので、適用できる系が有機低分子と高分子の系に限られ、膜分離工学で関心が高い、気体と高分子の系には使えない。収着過程を藤田モデルで解析して得られた自由体積パラメーターの値は、高分子溶液の粘度-濃度関係のような、レオロジー測定の結果から導いた値とよく一致する²⁹⁾。

6. おわりに

気体・蒸気と高分子の系の平衡的および動的収着挙動、あるいはこれらが複合した膜透過挙動のシミュレーション、予測ができるということは、膜工学における取扱いでは必ず満たさなければならない条件である。この意味では、平衡収着特性に関して、Langmuir 等温式だけでなく、他の 2 および 3 パラメーター等温式が、測定結果の数量的表現も含めてもっと利用されてもよいのではないと思われる。動的な収着特性については、い

ろいろな気体・蒸気-高分子系について、拡散係数の濃度・温度依存性の予測となると、可能な系は現在ではごくわずかなものに限られていて、膜透過特性への展開も視野に入れた、使いやすいモデル、取扱いの出現が待たれる。膜科学の分野では、現在データ解析に用いられている半現象論的モデルのパラメーターと、低分子あるいは高分子の分子特性との関連については、かなりの結果が集積されてきている。しかし残念なことに、解析の結果から分子レベルでの議論が十分にできるモデルはまだ現れてはいない。分子膜科学への道はまだ近くはなさそうである。

文 献

- 1) IUPAC Phys. Chem. Div. : *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603-619 (1985)
- 2) IUPAC Macromol. Div. : *Pure Appl. Chem.*, **68**, 1479-1489 (1996)
- 3) 小谷 壽 : 「高分子と水」, 高分子学会編, p. 1-26, 共立出版 (1995)
- 4) Langmuir I. : *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403 (1918)
- 5) Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. : *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319 (1938)
- 6) Jura G., Harkins W. D. : *J. Chem. Phys.*, **11**, 430-431 (1943)
- 7) 例えば, 千原秀昭, 中村亘男訳 : 「アトキンス物理化学 (下) 第4版」, 29章, 東京化学同人 (1993)
- 8) Halsey J. : *J. Chem. Phys.*, **16**, 931-937 (1948)
- 9) 岡小天, 金丸競訳 : 「フローリ, 高分子化学 下」, 12章, 丸善 (1951)
- 10) Duda J. L., Vrentas J. S., Ju S. T., Liu H. T. : *AIChE J.*, **28**, 279-285 (1982)
- 11) Odani H., Masuda T. : "Polymers for Gas Separation", Toshima N. Ed., Chap. 4, VCH Publishers, New York (1992)
- 12) Nakanishi K., Odani H., Kurata M., Masuda T., Higashimura T. : *Polym. J.*, **19**, 293-296 (1987)
- 13) Fowler R. H. : *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **32**, 144 (1936)
- 14) Brunauer S. : "The Adsorption of Gases and Vapors, Vol. I Physical Adsorption", Oxford Univ. Press, Oxford (1945)
- 15) Young D. M., Crowell A. D. : "Physical Adsorption of Gases", Butterworths, London (1962)
- 16) Somorjai S. : "Principles of Surface Chemistry", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1972)
- 17) Adamson A. W. : "Physical Chemistry of Surfaces, Fourth Ed.", John Wiley & Sons, N.Y. (1982)
- 18) Barrer R. M., Barrie J. A., Slater J. : *J. Polym. Sci.*, **27**, 177-197 (1958)
- 19) Michaels A. S., Vieth W. R., Barrie J. A. : *J. Appl. Phys.*, **34**, 1-12 (1963)
- 20) Stannett V. T., Koros W. J., Paul D. R., Lonsdale H. K., Baker R. W. : *Adv. Polym. Sci.*, **32**, 69-121 (1979)
- 21) Petropoulos J. H. : *Adv. Polym. Sci.*, **64**, 93-142 (1985)
- 22) Rogers C. E. : "Polymer Permeability", J. Comyn Ed., Chap. 2, Elsevier Appl. Sci. Pub., London (1985)
- 23) W. R. Vieth : "Diffusion In and Through Polymers", Chap. 2, Hanser Pub., Munich (1991)
- 24) Frisch H. L., Stern S. A. : *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **11**, (2) 123-187 (1983)
- 25) Assink R. A. : *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1665-1673 (1975)
- 26) Cain E. J., Wen W. -Y., Jones A. A., Inglefield P. T., Cauley B. J., Bendler J. T. : *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, **29**, 1009-1020 (1991)
- 27) Bandis A., Cauley B. J., Inglefield C. E., Wen W. -Y., Inglefield P. T., Jones A. A., Melc'uk A., J. Polym. Sci. : *Part B : Polym. Phys.*, **31**, 447-453 (1993)
- 28) Higuchi A., Nakagawa T., J. Polym. Sci. : *Part B : Polym. Phys.*, **32**, 149 (1994)
- 29) Fujita H. : *Fortschr. Hochpolym. -Forsch.*, **3**, 1-47 (1961)
- 30) Fujita H. : "Diffusion in Polymers", J. Crank, G. S. Park Eds., Chap. 8, Academic Press, London (1968)
- 31) 戸井啓雄 : 「高分子と水」, 高分子学会編, p. 27-50, 共立出版 (1995)
- 32) Fujita H., Kishimoto A., Matsumoto K. : *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 424-437 (1960)
- 33) Vrentas J. S., Duda J. L. : *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.* : **15**, 403-416 (1977)
- 34) Fujita H. : *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 3037-3042 (1993)

(受付 1996年9月7日 掲載決定 9月22日)