●特集 日本膜学会膜学研究奨励賞 (2002年) 受賞論文

多成分系高分子膜の構造と有機液体混合液の 透過分離特性に関する研究

宮田 隆志

関西大学工学部 〒564-8680 大阪府吹田市山手町3-3-35

Structures of Multicomponent Polymer Membranes and Their Permselectivity for Organic Liquid Mixtures

Takashi Miyata

Faculty of Engineering, Kansai University, Suita, Osaka 564-8680, Japan

This paper describes the relationship between structures of multicomponent polymer membranes and their permselectivity for organic liquid mixtures in pervaporation. The morphology of microphase separation in the multicomponent polymer membranes containing poly(dimethylsiloxane) (PDMS) was quite different between block copolymer membranes and graft copolymer ones. The annealing of the block copolymer membranes resulted in dramatic changes in the morphology of their microphase separation, but that of the graft copolymer membranes did not. Their morphology strongly influenced the membrane permselectivity for organic liquid mixtures in pervaporation. This paper also focuses on simple surface modifications of membranes by polymer additives. Surface characteristics of polymer membranes were controlled by adding hydrophilic and hydrophobic copolymer additives. The permselectivity of the surface-modified membranes was improved without lowering their permeability by the simple surface modification. The addition of calixarene to microphase-separated membranes improved the permselectivity for volatile organic compounds in dilute aqueous solutions. Our results suggest a novel concept for designing the structure of multicomponent polymer membranes, that is, a method for controlling the permselectivity of pervaporation membranes.

Key words: multicomponent polymer membrane／microphase separation／polymer additive／surface modification／permselectivity／pervaporation／calixarene

1. はじめに

膜分離技術は、省エネルギーや環境保全など多くの利点を有することから、様々な分離過程や精製過程において利用されている。特に、最近では発酵法によって得られるアルコール水溶液の分離濃縮や石油精製過程における炭化水素類の分離、さらには環境汚染などを引き起こしている揮発性

有機化合物(VOC)の除去技術として、膜分離技術が注目を集めている。このような有機液体混合液の分離濃縮に対して膜分離技術の中でもパーバレーション法が最も有望視されており、それを利用するための様々な分離膜が研究開発されている¹⁾。

一方、ブロック共重合体やグラフト共重合体、ポリマーブレンドなどの多成分系高分子は一成分

Fig.1 Effects of the DMS content on the ethanol concentration of the permeate (○) and on the normalized permeation rate (●) through PMMA-*b*-PDMS (a) and PMMA-*g*-PDMS (b) membranes during pervaporation. The feed solution was an aqueous solution of 10wt% ethanol (40°C).

では発現できない機能や性能を示すため、様々な分野の材料開発において注目されている²⁾。しかし、多くの場合に高分子同士が非相溶性であるため、多成分系高分子内に相分離が生じ、これが材料物性に大きく影響する。したがって、多成分系高分子膜の場合、その相分離構造と有機液体混合液の選択透過性との関係を解明することが、優れた有機液体分離膜を開発する上で不可欠と考えられる。また、多成分系高分子の表面は内部と異なり、特定成分が表面に偏在化する³⁻⁵⁾。そのため、特定成分の表面偏在化を利用することによって、膜の表面改質が可能となり、膜の選択透過性を制御できると期待される。

本稿では、多成分系高分子膜としてグラフト共重合体膜やブロック共重合体膜、さらには様々な高分子添加剤を利用した表面改質膜や分子認識素子を導入した高分子膜を選び、その膜構造が有機液体混合物の選択透過性に及ぼす影響について検討した結果を紹介する。

2. 多成分系高分子膜のマイクロ相分離構造と透過分離特性

一般に、ブロック共重合体やグラフト共重合体など共重合体構造によってマイクロ相分離構造は大きく左右される。そこで、ブロックとグラフトと

の分子鎖形態の差異によって生じるマイクロ相分離構造の差が膜特性に及ぼす影響について検討した⁶⁻¹⁰⁾。まず、ガラス転移温度(T_g)の低いポリジメチルシロキサン(PDMS)と T_g の高いポリメタクリル酸メチルとからなるグラフト共重合体(PMMA-*g*-PDMS)⁶⁻¹⁰⁾とブロック共重合体(PMMA-*b*-PDMS)^{8,10)}を合成し、そのベンゼン溶液をガラス板上にキャストすることにより、それぞれの膜を調製した。

PMMA-*b*-PDMS膜およびPMMA-*g*-PDMS膜を用いて10wt%エタノール水溶液を透過すると、いずれの共重合体膜も特定のDMS含有率の時に透過液中のエタノール濃度と比透過速度は急激に増加した(Fig.1)。しかし、ブロック共重合体膜ではDMS含有率55mol%付近で膜が水選択透過性からエタノール選択透過性へと変化した。グラフト共重合体膜では35mol%付近で選択透過性が変化した。そこで、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて膜構造について検討した。いずれの膜もPDMS相とPMMA相とからなる明確なマイクロ相分離構造が観察されたが、そのモルフォロジーはブロック共重合体膜とグラフト共重合体膜とで大きく異なっていた。そこで、次に、シリーズモデルとパラレルモデルとからなる混合モデルに基づく(1)式および(2)式を利用して、PMMA-*b*-PDMS膜およ

Fig.2 Relationship between the DMS content and the volume fraction of the elements in a combined model consisting of both a series model and a parallel model for PMMA-*b*-PDMS (a) and PMMA-*g*-PDMS (b) membranes: ●, ϕ_{PMMA1}; ○, ϕ_{PMMA2}; □, ϕ_{PDMS}.

びPMMA-*g*-PDMS膜のモルフォロジー変化について検討した(Fig.2).

$$P = (\phi_{PDMS} + \phi_{PMMA1})^2 \frac{P_{PMMA}P_{PDMS}}{\phi_{PDMS}P_{PMMA} + \phi_{PMMA1}P_{PDMS}} \quad (1)$$

$$+ \phi_{PMMA2}P_{PMMA} \quad (1)$$

$$\phi_{PMMA1} + \phi_{PMMA2} + \phi_{PDMS} = 1 \quad (2)$$

ここで、ϕ_{PDMS}、ϕ_{PMMA1}およびϕ_{PMMA2}はそれぞれ混合モデル中のPDMS相およびPMMA相の体積分率であり、P_{PDMS}およびP_{PMMA}はPDMSホモポリマーとPMMAホモポリマーの透過速度である。そこで、この混合モデルを用いて、PMMA-*b*-PDMS膜およびPMMA-*g*-PDMS膜のモルフォロジー変化について検討した結果、それらのϕ_{PMMA1}はそれぞれDMS含有率55mol%および35mol%付近でゼロに接近し

た(Fig.2). このことは, PMMA-*b*-PDMS膜およびPMMA-*g*-PDMS膜のモルフォロジーがそのDMS含有率でシリーズモデルからパラレルモデルへと変化していることを示唆している. したがって, PMMA-*b*-PDMS膜およびPMMA-*g*-PDMS膜内においてPDMS相は対応するDMS含有率で不連続相から連続相へと変化していることがわかる.

以上の結果より, PMMA-*b*-PDMS膜およびPMMA-*g*-PDMS膜は, それぞれDMS含有率55mol%と35mol%前後でPDMS相が不連続相から連続相に変化するため, 水選択透過性からエタノール選択透過性へと変化したと考えられる(Fig.3). したがって, 共重合体の分子鎖形態の差異によって生じるマイクロ相分離構造の差が膜の選択透過性に大きく影響することが明らかとなった.

さらに, PDMSを一成分とする様々なマイクロ相分離膜を用いて揮発性有機化合物(VOC)を少量含んだ水溶液の透過分離を行った場合にも, ミクロ相分離構造の形態によって膜のVOC除去性能が強く影響されることも明らかとなった^{9, 10)}. 他にポリマーブレンド膜の相分離構造についても検討し, その選択透過性に及ぼすモルフォロジーの影響を明らかにすることができた¹¹⁾.

3. ミクロ相分離構造膜の透過分離特性に及ぼす熱処理効果

一般に, 膜形成過程に形成されるマイクロ相分離構造は, その製膜条件や後処理条件などによって大きく影響される. そこで, 次にマイクロ相分離膜を熱処理したときのモルフォロジー変化と膜特性の変化について検討した^{12, 13)}.

PMMA-*b*-PDMS膜を120℃で2時間熱処理した膜を用いてこれまでと同様に10wt%エタノール水溶液を透過したときのエタノール選択透過性について調べた. PMMA-*b*-PDMS膜を熱処理することによって, 透過分離特性が急激に変化するDMS含有率が55mol%付近から35mol%付近へと低下した. この結果は, 同一組成の多成分系高分子膜においても熱処理によって膜性能が制御できることを示唆している. そこで, TEMを用いて熱処理によるPMMA-*b*-PDMS膜のモルフォロジー変化に

DMS content	Block copolymer membrane	Graft copolymer membrane
< 35 mol%	Discontinuous → H ₂ O	Discontinuous → H ₂ O
35 ~ 55 mol%	Discontinuous → H ₂ O	Continuous → EtOH
> 55 mol%	Continuous → EtOH	Continuous → EtOH

Fig. 3 Tentative illustration of the relationship between the microphase separation in PMMA-*b*-PDMS and PMMA-*g*-PDMS membranes and their permselectivity for an aqueous ethanol solution.

ついて検討した. その結果, PMMA-*b*-PDMS膜を熱処理することによってそのマイクロ相分離構造は大きく変化し, DMS含有率41mol%と54mol%の膜でPDMS相が一部不連続相から連続相へと成長している様子が明らかとなった(Fig.4). そこで, これらの変化をより定量的に取り扱うためPDMS相の形状のフラクタル次元を算出した.

一般に, フラクタル図形の周囲の長さ $L(n)$ と面積 $S(n)$ との関係は式(3)で表すことができる^{13~15)}.

$$L(n)^{1/D} \propto S(n)^{1/2} \propto V(n)^{1/3} \quad (3)$$

このときのフラクタル次元 D はその形状の複雑性に対する指標となり, その値が大きな図形ほど複雑で空間を埋め尽くす性質を持っている. そこで, PMMA-*b*-PDMS膜のTEM画像からPDMS相の $L(n)$ と $S(n)$ を求め, 式(3)を用いてマイクロ相分離構造のフラクタル次元 D を算出した(Fig.5). その結果, いずれの膜の場合も D の値が1より大きくなり, PDMS相の形状が滑らかではなく, フラクタルであることが明らかとなった. さらに, DMS含有率の低い膜ではいずれもフラクタル次元が1.6前後の高い値を示したが, DMS含有率の増加に伴い, 未処理膜ではDMS含有率55mol%付近で, 熱

Fig.4 Transmission electron micrographs of cross-sections of the original and annealed PMMA-*b*-PDMS membranes with various DMS contents. The dark regions stained by RuO₄ represent the PDMS component.

Fig.5 Effects of the DMS content on the fractal dimension of the PDMS cluster in original (○) and annealed (●) PMMA-*b*-PDMS membranes.

処理膜ではDMS含有率35mol%付近で、そのフラクタル次元は急激に減少した。したがって、DMS含有率の低い膜ほどPDMS相の形状が複雑で

あり、熱処理によってより低いDMS含有率でPDMS相が滑らかな構造を有する連続相を形成し始めることがわかる。さらに、シリーズ・パラレ

ル混合モデルを用いて検討した結果、熱処理したPMMA-*b*-PDMS膜が未処理膜よりも低いDMS含有率で膜の選択透過性が変化した理由は、熱処理によってPDMS相がより低いDMS含有率で連続相を形成するためであることがわかった。

一方、グラフト共重合体膜であるPMMA-*g*-PDMS膜を熱処理した場合についても同様に検討した結果、PMMA-*b*-PDMS膜の場合とは異なって透過分離特性はほとんど変化しなかった。これは、熱処理によりPMMA-*g*-PDMS膜のミクロ相分離構造がほとんど変化しないためであることが同様の検討によって明らかとなった。これらの結果は、ブロック共重合体膜に比較してグラフト共重合体膜の方が膜形成過程においてより安定なミクロ相分離構造を形成しやすいことを示唆している。このような安定構造の形成のしやすさは、ブロック共重合体とグラフト共重合体との自由末端の差に依存すると推察された。

4. 高分子添加剤による高分子膜の表面改質と選択透過性制御

一般に、多成分系高分子材料の表面は内部と異なった組成となることが知られている³⁻⁵⁾。これは材料の表面自由エネルギーを低下させるように各成分が分布することに起因する。そこで、親水性および疎水性ブロック共重合体を高分子添加剤として架橋PDMS膜調製時に少量添加することによってPDMS膜の表面改質を行った^{16, 17)}。まず、親水性ブロック共重合体(PDEAA-*b*-PDMS)を添加したPDMS膜では、添加量が増加しても空気側表面の水の接触角はほとんど変化せず、ステンレス側表面の接触角のみが低下し、次第に親水化された。一方、疎水性ブロック共重合体(PNFHM-*b*-PDMS)添加PDMS膜では逆にステンレス側表面の接触角は変化せず、空気側表面の接触角のみが次第に高くなり、空気側表面が撥水化された。そこで、これらの表面改質PDMS膜を用いて10wt%エタノール水溶液を透過させ、その選択透過性に及ぼす表面改質の効果を検討した。親水性のPDEAA-*b*-PDMS添加PDMS膜を用いた場合には、添加量の増加に伴って膜がエタノール選択透過性

から水選択透過性へと変化した。一方、膜表面が著しく撥水化されたPNFHM-*b*-PDMS添加膜では、添加量の増加に伴ってエタノール選択透過性が向上した。このように、製膜過程において少量のブロック共重合体を添加するといった簡便な方法で膜表面のみを変化でき、その結果として膜の選択透過性を制御できることが明らかとなった。

そこで、さらにPDMS膜と同様に高いエタノール選択透過性を示すポリ[1-(トリメチルシリル)-1-プロピン](PTMSP)膜のエタノール選択透過性を向上させるために、含フッ素グラフト共重合体(PFA-*g*-PDMS)を少量添加することによりPTMSP膜の表面改質を行い、その表面性質とエタノール水溶液の透過分離特性との関係について検討した^{18, 19)}。その結果、PFA-*g*-PDMS添加によって、含フッ素共重合体が表面に偏在化し、膜表面が著しく撥水化されることが接触角測定とX線光電子分光(XPS)測定から明らかとなった。一方、添加量の増加に伴って透過液中のエタノール濃度は急激に増加し、エタノール選択透過性が向上した。これは、先の表面改質PDMS膜の場合と同様に膜表面が著しく撥水化され、膜へのエタノール分子の相対的な選択的溶解性が向上したためと考えられる。

また、ミクロ相分離構造を形成するPMMA-*g*-PDMS膜にPFA-*g*-PDMSを添加することによって、表面撥水化ミクロ相分離膜の調製も試みた²⁰⁾。これまでと同様に、極少量のPFA-*g*-PDMS添加によってミクロ相分離膜の空気側の表面自由エネルギーは急激に減少し、膜表面が著しく撥水化されたが、ステンレス板側表面の表面自由エネルギーはほとんど変化しなかった。そこで、これらの膜を用いて、水中に極微量含まれている揮発性有機化合物(VOC)の選択的透過除去について検討した。Fig.6には、透過Ⅰおよび透過Ⅱとして各々膜の空気側表面からとステンレス側表面から0.05wt%のベンゼン水溶液を透過したときの結果を示した。図より、ステンレス側表面から透過した透過Ⅱの場合に比較して、透過Ⅰの場合にはPFA-*g*-PDMS添加量1wt%の時に透過液中のベンゼン濃度と比透過速度は共に最大値を示し、極めて高い

Fig.6 Effects of the PFA-g-PDMS content on the normalized permeation rate (a) and on the benzene concentration of the permeate (b) through the PFA-g-PDMS/PMMA-g-PDMS membranes during pervaporation (40°C). An aqueous solution of 0.05 wt% benzene as a feed solution was permeated from the air-side surface (Permeation I) (○) and the stainless-steel-side surface (Permeation II) (●) of the membranes.

ベンゼン透過除去性能を示すことがわかる。これは、膜表面が著しく撥水化され、膜表面への水分子の溶解性が抑制され、相対的なベンゼン溶解性

Fig.7 Effects of the calixarene content on the benzene concentration in the permeate (○) and the normalized permeation rate (●) for an aqueous solution of 0.05wt% benzene through CA/PMMA-g-PDMS membranes in pervaporation.

が向上したためと考えられた。その際、マイクロ相分離構造中のPDMS連続相をベンゼンが透過するため、高いベンゼン選択透過性を示したと思われる。さらに、透過Ⅰと透過Ⅱの差異は膜の表面性質の重要性を示唆しており、優れた分離膜を開発するためには膜表面と内部構造を最適に設計構築することが不可欠と考えられる。

5. 分子認識素子による高分子膜の選択透過性制御

これまで、有機液体混合液分離用高分子膜を調製してきたが、その際、シクロデキストリンなどの分子認識素子を膜内に含有させることによって、膜の選択透過性が向上することを明らかにしてきた^{21, 22)}。そこで、ベンゼンを特異的に認識して包接化合物を形成することが知られているカリックスアレンをPMMA-g-PDMS膜やPMMA-b-PDMS膜に含有させて、希薄ベンゼン水溶液からベンゼンの選択的透過除去を試みた²³⁾。

Fig.7には、カリックスアレン(CA)を含有させたPMMA-g-PDMS膜を用いて0.05wt%のベンゼン水溶液を透過したときの透過液濃度と比透過速度に及ぼすCA含有率の影響を示した。CA含有率の増加に伴って透過液中のベンゼン濃度と比透過速度は共に増加し、PMMA-g-PDMS膜のベンゼン選

文 献

扱透過性は著しく向上した。そこで、CA含有PMMA-g-PDMS膜の膜構造を詳細に調べた結果、PMMA-g-PDMS膜と同様にPDMS相とPMMA相とからなる明確なミクロ相分離構造を形成していることがわかった。さらに、膜のガラス転移温度(T_g)を測定した結果、CAを含有させることによってPDMS相の T_g のみが低下し、PMMA相の T_g はほとんど変化しないことが明らかとなった。したがって、CAは主にPDMS相に存在し、ベンゼンを優先的に取り込んだ後、CAがキャリアー的に作用してPDMS相内をベンゼンが輸送されるため、膜のベンゼン選択透過性が向上したと考えられた。さらに、PMMA-g-PDMS膜とは異なるモルフロジーを有するPMMA-b-PDMS膜にもCAを含有させた結果、CA含有PMMA-g-PDMS膜よりも高いベンゼン除去性能を示した。すなわち、CAのベンゼン認識能とミクロ相分離構造のモルフロジーがベンゼンの選択的除去に重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

6. おわりに

以上、明らかにしてきたように多成分系高分子膜の構造と透過分離特性とは密接に関わっており、今後、さらに高機能・高性能高分子膜を開発していく上でそれらの関係を解明し、得られた知見に基づいて合目的的に膜設計することが不可欠になってくる。本稿で述べてきたような膜表面から内部構造に至るまでの詳細な構造解析の結果を基にして、膜設計の基本方針が提案され、新たな高機能・高性能な多成分系高分子膜が開発されることが考えられる。

謝 辞

この度は、日本膜学会膜学研究奨励賞という栄誉ある賞を賜り、日本膜学会会長の野澤義則先生をはじめ、役員、学会員の各先生方に心より御礼申し上げます。また、本研究を進めるに当たり御指導頂きました関西大学工学部教授の浦上忠先生に深く感謝申し上げます。

- 1) Huang RYM: "Pervaporation Membrane Separation Processes", Elsevier, Amsterdam (1991)
- 2) Sperling LH: "Polymeric Multicomponent Materials," John Wiley & Sons, New York (1997)
- 3) Andrade JD: "Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers; Surface Chemistry and Physics, Vol. 1", Plenum Press, New York (1985)
- 4) Nakamae K, Miyata T, and Matsumoto T: *J. Membrane Sci.*, **75** 163-170 (1992)
- 5) Nakamae K, Miyata T, and Ootsuki N: *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **14** 413-420 (1993)
- 6) Miyata T, Takagi T, Kadota T, and Urugami T: *Macromol. Chem. Phys.*, **196** 1211-1220 (1995)
- 7) Miyata T, Takagi T, and Urugami T: *Macromolecules*, **29** 7787-7794 (1996)
- 8) Miyata T, Obata S, and Urugami T: *Macromolecules*, **32** 3712-3720 (1999)
- 9) Urugami T, Yamada H, and Miyata T: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **24** 165-168 (1999)
- 10) Urugami T, Yamada H, and Miyata T: *J. Membrane Sci.*, **187** 255-269 (2001)
- 11) Miyata T, Higuchi J, Okuno H, and Urugami T: *J. Appl. Polym. Sci.*, **61** 1315-1324 (1996)
- 12) Miyata T, Obata S, and Urugami T: *Macromolecules*, **32** 8465-8475 (1999)
- 13) Miyata T, Obata S, and Urugami T: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **38** 584-589 (2000)
- 14) Miyata T, Takagi T, Higuchi J, and Urugami T: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **37** 1545-1550 (1999)
- 15) Avnir D, ed: "The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry", John Wiley & Sons, New York (1989).
- 16) Miyata T, Nakanishi Y, and Urugami T: *Macromolecules*, **30** 5563-5565 (1997).
- 17) Miyata T, Nakanishi Y, and Urugami T: *ACS Symp. Ser.*, **744** 280-294 (1999)
- 18) Urugami T, Doi T, and Miyata T: *Inter. J. Adhesion, Adhesives*, **19** 405-409 (1999)
- 19) Urugami T, Doi T, and Miyata T: *ACS Symp. Ser.*, **744** 263-279 (1999)
- 20) Miyata T, Yamada H, and Urugami T: *Macromolecules*, **34** 8026-8033 (2001)
- 21) Miyata T, Iwamoto T, and Urugami T: *J. Appl. Polym. Sci.*, **51** 2007-2014 (1994)
- 22) Miyata T, Iwamoto T, and Urugami T: *Macromol. Chem. Phys.*, **197** 2909-2921 (1996)
- 23) Urugami T, Meotoiwa T, and Miyata T: *Macromolecules*, **34** 6806-6811 (2001)

(受付 2002年5月7日 掲載決定 6月10日)