●特集 日本膜学会膜学研究奨励賞（2003年）受賞論文

小さな気体分子より大きな気体分子を速く透過させる ガラス状高分子膜の透過挙動

永井一清

明治大学理工学部 〒214-8571 神奈川県川崎市多摩区東三田1-1-1

Transport Properties of Large Gas Molecule Permselective Glassy Polymer Membranes

Kazukiyo Nagai

Department of Industrial Chemistry, Meiji University, 1-1-1 Higashi-mita, Tama-ku, Kawasaki 214-8571, Japan

Polymer dense membranes have gas permselective properties. In general, the gas permeability of glassy polymers decreases with increasing gas size. The permselectivity of a large gas molecule to a small gas molecule is always smaller than 1. In contrast, the gas permeability of rubbery polymers increases with increasing gas size. The permselectivity of a large molecule to a small molecule is then always greater than 1. The transport of gases in polymer dense membranes is thought to obey a solution-diffusion mechanism. The total permeability is a product of the solubility and the diffusivity. Hence the permselectivity is a product of the solubility selectivity and the diffusivity selectivity. The solubility selectivity of a large molecule to a small molecule is larger than 1. In addition, the solubility selectivity of glassy polymers is the same as that of rubbery polymers. On the other hand, the diffusivity selectivity of a large molecule to a small molecule is always smaller than 1. Glassy polymers have stronger size-sieving ability compared to rubbery polymers. Therefore the diffusivity selectivity of a large molecule to a small molecule in glassy polymers is much smaller than that in rubbery polymers. The dominant factor to determine the permselectivity is the diffusivity selectivity for glassy polymers and the solubility selectivity for rubbery polymers. Interestingly some highly permeable glassy substituted polyacetylenes show the permeation properties opposite to other glassy polymers. Most glassy substituted polyacetylenes obey the behavior of common glassy polymers. However, some of them show the transport behavior like rubbery polymers. Their gas permeability increases with increasing gas size. Because these polymers have much larger fractional free volume compared to common glassy polymers, they show weak size-sieving ability like rubbery polymers. As a result, the solubility selectivity is dominant relative to the diffusivity selectivity unlike common glassy polymers.

Key words : rubbery polymers／glassy polymers／solubility selectivity／diffusivity selectivity／substituted polyacetylenes／gas／vapor

1. はじめに

膜分離法における気体や蒸気の混合物の分離で

は、膜の透過過程が抵抗となるため、混合物中の少ない成分を選択的に透過させて除去することにより、主成分の濃度を高める場合に経済効率が良い。

いとされている¹⁾。つまり混合物中の少ない成分の透過速度が、主成分の透過速度よりも速い必要がある。目的により、混合物から除去したい成分が相対的に小さな分子の場合や、それとは反対に大きな分子の場合が考えられる (Fig. 1)。

高分子膜における大きな分子 (例えば、揮発性有機化合物蒸気など) と小さな分子 (例えば、酸素や窒素などの気体) の混合物の透過では、一般にガラス状高分子膜は小さな分子を速く透過させる。ゴム状高分子膜は、それとは反対に大きな分子を速く透過させる傾向がある。本稿では、通常のガラス状高分子膜とは反対に、小さな分子よりも大きな分子を速く透過させるという特異的な特性を示すガラス状高分子膜の透過特性について述べる。

2. 高分子膜の透過機構

一般に高分子膜の気体や蒸気の透過は、溶解・拡散機構で考えられている。気体や蒸気は、まず高分子膜の膜表面に溶解して、この溶解した分子が高分子膜中の高分子鎖間隙を拡散していくという機構である。気体成分 A の透過係数を P_A 、溶解度係数を S_A 、そして拡散係数を D_A と表記すると、次式のような関係が成り立つ。

$$P_A = S_A \times D_A \quad (1)$$

高分子膜材料の評価を行う場合、気体や蒸気の混合物ではなく単成分の気体や蒸気を用いて透過実験を行い、各単成分の結果を用いて比較検討する場合も多い。この場合、次式のように成分 A と成分 B の透過係数の比をとり、理想的分離係数 $\alpha_{A/B}$ として取り扱われる。

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

したがって、式 (1) から式 (2) は次のように書き換えられる。

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{S_A}{S_B} \right) \times \left(\frac{D_A}{D_B} \right) \quad (3)$$

ここで溶解度係数の比 (S_A / S_B) は溶解選択性、そして拡散係数の比 (D_A / D_B) は拡散選択性と呼ばれている。成分 B に対する成分 A の分離性を増加させるためには、溶解選択性もしくは拡散選択性を増加させる必要があることがわかる。

3. 高分子膜への溶解性と溶解選択性

高分子膜への気体や蒸気の溶解性は、気体や蒸気の凝縮性に関係している。分子の凝縮性が大きくなるにつれて、高分子膜への溶解性は増加していく。一般に、分子が大きくなるにつれて凝縮性も大きくなっていく。この凝縮性を表す尺度には、気体・蒸気の臨界温度、沸点、Lennard-Jones 定数などがある。例えば、臨界温度と汎用性のガラス状高分子膜 (ポリスルホン) とゴム状高分子膜 (ポリジメチルシロキサン) の溶解度係数との間には、Fig. 2 のような直線関係が得られることが知られている^{2,3)}。そして臨界温度 T_c (K) と溶解度係数 S (cm^3 (STP) / (cm^3 cmHg)) との間には次式が成り立つことが半経験的に求められている⁴⁾。

$$\ln S = M + 0.016 T_c \quad (4)$$

ここで M は、高分子膜に固有の定数である。各種高分子膜における M の値を Table 1 に示す^{5,6)}。通常 M の値は、負となる。この M の値が大きい高分子ほど溶解度係数が大きいことを示している。

興味深いことに $\ln S$ と T_c の傾きは、高分子膜の一次構造やガラス状態・ゴム状態という違い、そして気体・蒸気の種類に依存せずに 0.016 となる。つまり溶解選択性は、高分子膜の構造などに依存せずに一定であることを意味している。式 (4) の関係が成り立つ条件は、高分子膜と気体・蒸気の間に、特殊な強い相互作用 (例えば、水素

Large Molecule-Selective Membranes

Small Molecule-Selective Membranes

Fig. 1 Separation of mixtures of large and small molecules through membranes.

結合や双極子相互作用など) が無い場合に限られる^{5,7,8)}.

4. 高分子膜中の拡散性と拡散選択性

高分子膜中の気体や蒸気の拡散性は、気体や蒸気の分子の大きさに関係している。一般に分子が大きくなるにつれて、拡散性は減少していく。この分子の大きさを表す尺度には、気体・蒸気の臨界体積、van der Waals 径、kinetic diameter などがある。例えば、汎用性ガラス状高分子膜（ポリ塩化ビニル）とゴム状高分子膜（ポリジメチルシロキサン）の拡散係数を気体や蒸気の臨界体積に対してプロットすると、Fig. 3 のような曲線関係となることが知られている^{2,9)}。そして臨界体積 V_c (cm^3/mol) と拡散係数 D (cm^2/s) との間には次の関係が成り立つことが経験的に求められている⁶⁾。

$$D = \frac{\tau}{V_c^\eta} \quad (5)$$

ここで τ と η は、高分子膜に固有の定数である。特に η の値は、分子ふるい効果を比較する点で重要である。大きな η の値を持つ高分子膜は、

Fig. 2 Gas solubilities of a common glassy polymer, polysulfone (PSF)³⁾ at 23 °C (■), and a rubbery polymer, poly (dimethylsiloxane)²⁾ (PDMS) at 35 °C (●), as a function of critical temperature of gases.

小さな η の値を持つ高分子膜よりも分子ふるい効果が大きいということを示しているからである。一般にガラス状高分子膜の方がゴム状高分子膜よりも η の値は大きい。これは、ガラス状高分子膜の方がゴム状高分子膜よりも、分子ふるい

Table 1 Parameter M in Polymers

Polymer	M	Reference
Poly(propylene oxide)	-8.8	5
Polydimethylsiloxane	-8.8	5
Polydimethylsiloxane	-8.7	6
Polysulfone	-7.7	6

Table 2 Parameters τ and η in Polymers

Polymer	τ	η	Reference
Poly(propylene oxide)	8.3×10^{-3}	1.7	5
Polydimethylsiloxane	2.6×10^{-2}	1.5	5
Polydimethylsiloxane	4.3×10^{-1}	2.2	6
Polysulfone	4.8×10^8	8.4	6
Poly(vinyl chloride)	4.5×10^{11}	10	6

Fig. 3 Gas diffusivities of a common glassy polymer, poly(vinyl chloride) (PVC)⁹⁾ at 30 °C (■), and a rubbery polymer, poly(dimethylsiloxane)²⁾ (PDMS) at 35 °C (●), as a function of critical volume of gases.

効果が大きいのである。このことは、ガラス状高分子膜の方がゴム状高分子膜よりも、式 (3) で示した拡散選択性が大きいことを意味してい

Fig. 4 Gas permeabilities of a common glassy polymer, polysulfone (PSF)³⁾ at 23 °C (■), and a rubbery polymer, poly(dimethylsiloxane)²⁾ (PDMS) at 35 °C (●), as a function of critical volume of gases.

る。拡散性は、主に高分子膜中の自由体積分率 (高分子膜の中の空間の割合) と高分子鎖の運動性に関係するものであり、それぞれの効果が τ

Fig. 5 Chemical structure of a large-molecule-permeable glassy polymer, poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP).

と η の2つの値に影響を与えている。

5. 高分子膜の透過性と分離性

前述した溶解性と拡散性の特性より明らかなように、気体や蒸気の分離性は、溶解選択性では無く拡散選択性により決定される。これらの関係をTable 3にまとめる。

一般にガラス状高分子膜は、拡散過程での分子ふるい効果が溶解性の効果よりも影響を与えているため、気体や蒸気の透過性は分子の大きさが大きくなるにつれて減少していく (Fig. 4)。つまり小さな分子の方が大きな分子よりも速く膜を透過するということである。それに対してゴム状高分子膜は、溶解性の効果が拡散過程での分子ふるい効果よりも影響を与えているため、気体や蒸気の透過性は分子の大きさが大きくなるにつれて増加していく。つまりガラス状高分子膜とは反対に、大きな分子の方が小さな分子よりも速く膜を透過するということである。

例えば、空気（小さな分子）と揮発性有機化合物 VOC（大きな分子）の混合物を分離する場合を考えてみる。微量の VOC を除去して綺麗な空気を作りたい場合には、ゴム状高分子膜の選択が適切と言える。それとは反対に、VOC から微量の空気を除去してVOCを純化したい場合は、ガラス状高分子膜の選択が適切である。

これらの透過現象は、大きさが同じくらいの分子同士の混合物の透過性・分離性に当てはまらな

Fig. 6 Gas permeabilities of a large-molecule-permeable high-free-volume glassy polymer, poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP)¹¹⁾ at 30 °C ($\square$), a small-molecule-permeable high-free-volume glassy polymer, poly(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene) (TFE/BDD87)⁷⁾ at 35 °C ($\triangle$), a common glassy polymer, polysulfone (PSF)³⁾ at 23 °C ($\blacksquare$), and a rubbery polymer, poly(dimethylsiloxane)²⁾ (PDMS) at 35 °C ($\bullet$), as a function of critical volume of gases.

い場合がある。その場合には、例えば拡散性において臨界体積のような3次元での相対的な分子の大きさだけでは無く、分子の具体的な形などの付加的な要素も考慮に入れてより詳細に議論する必要がある。しかし上述した有機蒸気と空気の分離の例のように、比較的分子の大きさが離れている混合物に対しては、良い相関が得られている。

6. 小さな分子より大きな分子を速く透過させるガラス状高分子膜

一般にガラス状高分子膜は、拡散過程での分子ふるい効果が大きいため、小さな分子の方が大きな分子よりも速く膜を透過すると述べた。しかしそれとは反対に、ゴム状高分子膜と同じく大きな

Fig. 7 Chemical structures of large-molecule-permselective glassy polymers.

分子の方が小さな分子よりも速く膜を透過するガラス状高分子膜もある。このようなガラス状高分子膜は、まだ10例も報告されていない。

ポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン) 膜 (PTMSP) は、ガラス転移温度が200℃以上である高分子である (Fig. 5)。1983年にPTMSPの合成法および高透過特性が報告されて以来、分離膜材料として注目されている¹⁰⁾。そして現在もなお最も高い気体透過係数を有する高分子である。このガラス状高分子膜は、他のガラス状高分子膜とは異なり、唯一、通常とは反対の選択性を示したガラス状高分子膜でもあった (Fig. 6)。筆者も逸早くこの現象を発見し、プロパンやエタン等の炭化水素類が、それらより小さな水素や窒素よりも高い透過性を示すことを報告している¹¹⁾。

また、近年その他にもPTMSPと同じく通常とは反対の選択性を有するガラス状高分子膜が存在することが発見された¹²⁻¹⁶⁾。これに当てはまるガ

ラス状高分子膜は、いずれも嵩高い置換基を有するポリアセチレン膜である¹⁷⁾ (Fig. 7)。

PTMSP膜に対する気体や蒸気の溶解性 (Fig. 8) と拡散性 (Fig. 9) は、一般のガラス状高分子膜と同じく式 (4) と式 (5) にあてはまる¹⁸⁾。それらのパラメーターの値は、 $M = -6.4$, $\tau = 4.8$, $\eta = 2.6$ である。

一般のガラス状高分子膜と異なるのは、式 (5) の η の値が一般のガラス状高分子膜と比較して、ゴム状高分子膜のように小さいということである。すなわち分子ふるい効果がゴム状高分子膜のように小さいため、一般のガラス状高分子膜よりもむしろゴム状高分子膜のような透過挙動を示しているのである (Table 3)。

分子ふるい効果が小さい理由は、これらの置換ポリアセチレン膜の自由体積分率が、一般のガラス状高分子膜よりも極端に大きいことによるものである。またこれが大きすぎてはどの分子も膜を

Fig. 8 Gas solubilities of a large-molecule-permselective high-free-volume glassy polymer, poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP)¹⁸⁾ at 30 °C (□), a small-molecule-permselective high-free-volume glassy polymer, poly(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene) (TFE/BDD87)⁷⁾ at 35 °C (△), a common glassy polymer, polysulfone (PSF)³⁾ at 23 °C (■), and a rubbery polymer, poly(dimethylsiloxane)²⁾ at 35 °C (●), as a function of critical temperature of gases.

Fig. 9 Gas diffusivities of a large-molecule-permselective high-free-volume glassy polymer, poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP)¹⁸⁾ at 30 °C (□), a small-molecule-permselective high-free-volume glassy polymer, poly(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene) (TFE/BDD87)⁷⁾ at 35 °C (△), a common glassy polymer, poly(vinyl chloride) (PVC)⁸⁾ at 30 °C (■), and a rubbery polymer, poly(dimethylsiloxane)²⁾ at 35 °C (●), as a function of critical volume of gases.

Table 3 Solubility selectivity, diffusivity selectivity, and permselectivity in polymers

Selectivity	Rubbery Polymers	Glassy Polymers	PTMSP
<u>S (Large molecule)</u>	>> 1	>> 1	>> 1
S (Small molecule)			
<u>D (Large molecule)</u>	< 1	<<< 1	< 1
D (Small molecule)			
<u>P (Large molecule)</u>	> 1	< 1	> 1
P (Small molecule)			

素通りしてしまう。自由体積分率の適切な範囲もある。その値は0.15～0.29である。自由体積分率だけでなく、その膜内空間の大きさと分布も重要であり、自由体積分率が大きくてもPTMSPのよ

うな挙動を示さないガラス状高分子（例えば、アモルファス構造を有するテフロン膜 TFE/BDD87）もあることが報告されている⁷⁾。

7. おわりに

気体分離膜の設計も、分子レベルでの膜構造制御の時代に突入している。分子動力学や分子軌道シミュレーション技術などの発展により、新しい分離膜の展開が大いに期待できると考える。

謝 辞

2003年度日本膜学会膜学研究奨励賞という荣誉ある賞を賜り、日本膜学会会長はじめ役員、学会員の諸先生方に心より深く御礼申し上げます。本受賞にあたり、長年ご指導ご鞭撻いただきました明治大学理工学部仲川勤名誉教授、成蹊大学工学部樋口亜紺教授、京都大学大学院工学研究科増田俊夫教授、テキサス大学オースチン校Benny Freeman教授およびMembrane Technology and Research社Ingo Pinnau博士に深く感謝いたします。また、受賞に関連した研究を行う際に協力して下さいました共同研究者および同僚に感謝いたします。

文 献

- 1) Baker RW : "Membrane Technology and Applications", McGraw-Hill, New York (2000)
- 2) Merkel TC, Bondar VI, Nagai K, Freeman BD, Pinnau I : *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, **38** 415-434 (2000)
- 3) "Permeability and Other Film Properties of Plastics and Elastomers", Plastic Design Library, New York (1995)
- 4) van Krevelen DW : "Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam (1990)
- 5) Nagai K, Nakagawa T : "Advanced Materials for Membrane Separations", Pinnau I, Freeman B D eds, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, in press.
- 6) Freeman BD, Pinnau I : "Polymer Membranes for Gas and Vapor Separation : Chemistry and Materials Science", Freeman BD, Pinnau I eds., Chapter 1,

American Chemical Society, Washington, DC (1999)

- 7) Merkel TC, Bondar V, Nagai K, Freeman BD, Yampolskii Yu P : *Macromolecules*, **32** 8427-8440 (1999)
- 8) 永井一清 : 高分子論文集, **60** 468-474 (2003)
- 9) Berens AR, Hopfenberg HB : *J. Membrane Sci.*, **10** 283-303 (1982)
- 10) Masuda T, Isobe E, Higashimura T, Takada K : *J. Am. Chem. Soc.*, **105** 7473-7474 (1983)
- 11) Nagai K, Higuchi A, Nakagawa T : *J. Appl. Polym. Sci.*, **54** 1207 (1994)
- 12) Morisato A, Pinnau I : *J. Membrane Sci.*, **121** 243-250 (1996)
- 13) Nagai K, Toy LG, Freeman BD, Teraguchi M, Masuda T, Pinnau I : *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, **38** 1474-1484 (2000)
- 14) Merkel TC, Bondar V, Nagai K, Freeman BD : *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, **38** 273-296 (2000)
- 15) Toy LG, Nagai K, Freeman BD, Pinnau I, He Z, Masuda T, Teraguchi M, Yampolskii Yu P : *Macromolecules*, **33** 2516-2524 (2000)
- 16) Nagai K, Toy LG, Freeman BD, Teraguchi M, Kwak G, Masuda T, Pinnau I : *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, **40** 2228-2236 (2002)
- 17) Nagai K, Masuda T, Nakagawa T, Freeman BD, Pinnau I : *Prog. Polym. Sci.*, **26** 721-798 (2001)
- 18) 永井一清, 樋口亜紺, 仲川 勤 : 膜, **24** 126-131 (1999)

(受付2003年11月1日 掲載決定11月14日)

著者略歴

永井一清 (ながい かずきよ)

1990年 明治大学大学院工学研究科博士前期課程工業化学専攻修了。

1990年 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所研究員。

1997年 米国ノースカロライナ州立大学工学部化学工学科研究員。

2000年 豪州CSIRO Petroleum およびCSIRO Molecular Science研究員。

2002年 明治大学理工学部工業化学科助教授。