高分子材料に対する水の拡散と透過*

関 田 吉 泰**

電気技術総合研究所材料部 〒305 茨城県新治郡桜村梅園 1-1-4

要 旨 高分子材料に対する水の輸送現象は、高分子材料をバリアーとして使用するときも、機能性材料、すなわち選択透過膜等に使用するときも重要である。水-高分子系の輸送現象は、無極性低分子-高分子系の輸送現象と共通する部分と相違する部分とにわかれる。共通部分として、二重収着理論を基礎とする拡散機構、可塑剤効果等がある。相違する部分としては、拡散係数の濃度依存性、吸着水のクラスター化等があり、それらを実験的に示した。つぎに高分子構造との関係を示し、水分子は基本的には疎な構造である非晶部分に、収着、拡散、透過することが知られているが、実験結果には、これを支持するものと、支持しないものがある。温度特性、高静水圧による変化は自由容積の増減で説明できるが、これも定性的領域を出ているわけではない。

1. はじめに
2. 密な膜に対する輸送現象
3. 測定法
4. 二重収着理論と拡散係数
 4. 1 二重収着理論
 4. 2 二重収着型の拡散モデル
5. D の濃度依存性と異常拡散
6. 収着水のクラスター化と D
7. 浸透圧効果と接触効果
8. 穴に対する効果
9. 輸送過程の温度特性
10. 分子構造と透過過程
11. 高静水圧下の輸送現象

1. はじめに

この分野の研究は、1世紀以上前から始まった研究ではあるが、いつも研究対象が広がって魅力を持ち続けてきた。活性炭に始まり、つぎに飛行船に移って、ガスに対する難透過性を追究し、今日では、エネルギー危機に際し、ガス、石油の分離、海水の淡水化、水の浄化、溶液等の分離等に対し、蒸発、液化、凍結によらないで膜分離でその目的を達しようとしている。さらに生体関連では、生体の膜機能に着目し、そのすぐれた物質の輸送手段を模倣したいと考えている。あるいは、薬、肥料のように適当な時期に薬効が必要なものに対しては、ある媒体を引きがねにして、その透過性を制御しようという制御機構まで合成高分子膜に与えようとしている。

隔膜としては多様のものがあり、これを透過する駆動

力、あるいは分けたい対象の大きさによって、ガス透過膜、透析膜、逆浸透膜、電気透析膜、限外濾過膜等に分類がなされている。しかし、大きさだけで比較すると、互いにその領域は重複しており、一つの領域の幅はたいへん広い。そこで、水の輸送現象に関係するのは、拡散、逆浸透を中心にしたものであるもので、これらを解説してみたい。

結論が先になるが、異種の分子を大きさだけで分けようというのはたいへん難しい仕事で、どうしても膜の物理化学的、化学的性質にたよらないわけにはいなくなっている。このことは、複雑な分子間相互作用についての基礎的な性質を知る必要にせまられ、またそれをいいかげんにして膜に能動的な、特殊に要求をしてみても、それに答えられる膜を設計することは不可能である。

たいへん先端的なものからふりかえって、われわれの身近かなことを考えてみよう。われわれが使用している品は生産工程であれ、使用条件であれ、地球上どこにでもある水によって生かされてもきたし、なやまされてもきた。個々の問題を解決することも重要であることに変

* Diffusion and Permeation of Water in Polymers

** Yoshiyasu Sekita: Electrotechnical Laboratory, Materials Section, 1-1-4 Umezono, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305

Fig. 1

わりはない。このように重要な輸送現象のことであるから、多くの立派な本がすでにある¹⁻⁸⁾。そこで幅の広い分野をすべて紹介することは不可能であるので、重要と思われるところだけを独断と偏見を混ぜて、解説させてほしい。

2. 密な膜に対する輸送現象

まず、荷電膜、多孔質膜を除外し、密な高分子膜に対する透過現象で必要な過程を説明しておこう。

いま Fig. 1 に示したように、厚さ l の乾燥された高分子膜の A 面に水蒸気圧 p_1 を加え、低圧側を p_2 に保つと仮定しよう。まず蒸気相の水分子はブラウン運動の結果、A 面に衝突し、あるものは反撥され、あるものは水素結合、その他の表面力によって表面に束縛され、吸着される。これが第 1 段階である。つぎに表面における水の濃度が高くなると、これを駆動力とし、高分子鎖のミクロブラウン運動によって水分子が内部に輸送される。これが第 2 段階で拡散と呼ばれる。拡散によって反対側まで輸送された水分子が、低圧側の p_2 によって脱着され、この第 3 段階で透過が成立する。この説明はどの本にも出てはいるが、吸着と拡散の本質的な差が明らかでない。ここで強調しなくてはいけないのは圧力についてである。いま簡単のために吸着量 C は圧力に比例するという Henry の法則

$$C = Sp, \text{ cc(STP)/cc} \cdot \text{cmHg} \quad (1)$$

が成立すると仮定しよう。そこで比例定数の S は溶解度係数と名付けられる。単位を見ても明かなように、 C は濃度、吸着量、吸着量 (拡散して吸着したもの)、あるいは溶解度の単位である。取扱う過程の都合でこの

中の適当な言葉が使用されるので注意してほしい。

一方拡散係数 D は水分子が t 時間内に輸送される距離の平均自乗値 $\langle X^2 \rangle$ との間に $D = \langle X^2 \rangle / 2t$ の関係がある。また拡散方向を x 方向の一次元で考えるとつぎの関係がある⁹⁾。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

この式からも明かなように、 D は非平衡状態を規程する速度定数で圧力は全然関係しないことになる。すなわち表面に吸着される時だけ圧力が作用し、中を拡散する時は圧力が関係していないことに注意してほしい。したがって液相の水が接触しようと、それと平衡する飽和蒸気相が接触しようとして、表面に吸着している分子の数が変わらなければ透過係数も変わらないことになる。このことは水中で膜を保存し、静水圧を 1,000 気圧と加圧しても、溶解度が大きく変わらないことで実証され、初めの想像と実験が異なる良い例である。

D の基礎式として古典的な式を示して説明したが、一般式としては化学ポテンシャルの勾配に関係し、濃度差だけではない。拡散係数は高分子も動く、水も動くとなれば、何を基準に考えるかによって変わる。ここでは厳密な解は省略し、濃度勾配を駆動力とした高分子と水系の相互拡散係数を単に拡散係数と呼ぶことにしよう。

いま Fig. 1 において、表面積 A を t 時間内に Q (ccSTP) だけ輸送された時の流速 J はつぎの式で示されることになる。

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{Q}{At}, \text{ (ccSTP)/cm}^2 \cdot \text{sec} \quad (3)$$

さらに膜の両面の圧力を p_1, p_2 とした時の透気量を Q とし、透過の抵抗係数、すなわち透過係数を P とした時にはつぎの関係がある。

$$Q = P \frac{At(p_1 - p_2)}{l} \quad (4)$$

$$\therefore J = \frac{P(p_1 - p_2)}{l} \quad (5)$$

濃度勾配が一様で 1) 式が成立していると仮定すれば、3), 5) 式から

$$P = DS \quad (6)$$

が求まる。

3. 測定法

ここで簡単に、 P, D, S の測定法についてのべておこう。これに関係した実験装置は何百とあり、各研究者は凝縮性ガスの測定の難しさに苦心をしているというのが現状である。

実験の特に難しいのは D の測定である。 D の絶対測定はトリチウムで水に標識をつけ、高分子に接触させてから t 時間後に凍結し、断面を切り、どこまで拡散しているか放射能試験をすれば良い。しかしこの方法は技術が難しいので、通常は、吸着装置か、透過装置を利用し、その過渡状態の数値を解析することにより D を求める⁹⁾。

吸着装置には重量法と容量法の2種類がある。試料に吸着した量を、直接、マイクロバランスあるいはスプリングの伸びから直接測定するものと、加圧前後の平衡圧の測定から吸着量を算出するものがある。水の場合、死容積の算出が難しいので、重量法が便利である。しかし感度は容量法に劣る。

いま t 時間後の吸着量を C_t 、平衡吸着量を C_∞ とし、 C_t/C_∞ を $\sqrt{t}/l$ についてプロットし、 C_t/C_∞ の値が 0.6 までの領域を直線にとる。直線部分の傾斜を I_a とすれば、その時の拡散係数 D_a は

$$D_a = \frac{\pi}{16} I_a^2 \quad (7)$$

の関係がある。脱着の場合にも同様の関係が得られるので、その平均値をその平衡圧における拡散係数とした方が便利である。すなわち、

$$D = \frac{1}{2} (D_a + D_d) \quad (8)$$

また透過曲線の直線部分の時間軸上の切片 θ から、

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (9)$$

の関係を使い、 D を求めることができる。これを time lag 法と呼んでいる。おのおのの実験装置で S と D か、 P と D かが求められるので、6) 式を使えば残りの未知数が求まる。ただし 6) 式が成立するためには Fick の法則が成立する必要がある。

Fick 型であることの制限を簡単に示すと、 $[C_t/C_\infty \sim \sqrt{t}/l]$ のグラフで初期に直線であること、直線部分が終わったあとでは曲線が上に凸で変曲点がないこと、厚さ l を変えた実験で吸、脱着の換算曲線が一本になる] 等がある。ここで厚さ l を変えた実験の場合、同じ作り方でも同じ構造であるとは限らないから、厳密なことを言うと D は求められない。濃度依存性がある D が大きく濃度変化する場合は、ある濃度での D を厳密に求めることより近似で良いから D の上限と下限を示すことの方が重要である。 D から得られる物理的情報が多いので正確に求めることに越したことはないが、近似値にも大局を見誤らない良さがある。

4. 二重吸着理論と拡散係数

水が何処に吸着し、何処を通過して行くかは何時でも解らない部分が残る。しかし無極性ガスとか色素等の高分子に対する拡散に対し二重吸着理論 (Dual Sorption Theory) が、実験事実を良く説明していることが報告されている^{10,11)}。極性分子の水分子に対して同じ低分子として共通する部分もあるはずである。また表裏を形成しているところもあるはずである。二重吸着理論とそれによって期待される拡散係数の変化について述べておこう。

4.1 二重吸着理論⁸⁾

この理論の吸着モデルは二つの吸着機構が同時に起きているという考えからできている。一つは、1) 式で示した高分子鎖を押し拡げて、はいりこむ溶解型の吸着である。もう一つはガラス転移温度以下で高分子内に凍結されているミクロボイドに対する吸着である。この吸着は吸着座席の数が与えられた高分子内では決まっているので、単分子層吸着モデルの Langmuir 型¹⁾ を仮定する。おのおのの吸着量 C_D , C_H をで示せば等温吸着式¹⁾ はつぎの式で示せる。(添字は吸着型を示す)

$$C = C_D + C_H = S_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (10)$$

そこで C は全吸着量または溶解度で cc (STP)/cc 高分子、または g/cc 高分子、で示す。また b はホール親和定数、 cmHg^{-1} ; C'_H はホール飽和定数で BET 定数の v_m ¹⁾ に相当する。そこでの吸湿率は重量%である。

この吸着式があてはまる吸着等温線は Fig. 2 に示すように圧力軸に対し上に凸の変化に良くあてはまる。まず高圧領域の直線部分の傾斜から S_D を決定すると $2.66 \times 10^{-3} \text{ g/cc} \cdot \text{cmHg}$ に得られた。つぎに $C - S_D p = C_H$ から、Fig. 3 に示すように p/C_H と p のグラフを作る。そして直線部分の y 切片を $1/bC'_H$ 、傾斜を $1/C'_H$ に等しいとおけば、 b , C'_H が決定される。Fig. 3 の場合に C'_H の値は $3.5 \times 10^{-3} \text{ g/cc}$ となった。一方、多分子層吸着モデルを基礎とする BET 理論の単分子層吸着量を Fig. 2 の場合に計算すると、 $v_m = 3.0 \times 10^{-3} \text{ g/cc}$ となり対応する値はあまり差がなかった。しかし BET プロット¹⁾ による高圧部での直線からのずれは大きく実験値を記述することができなかった。このポリエチレンテレフタレートの吸着等温線に関する限り良く実験事実を説明しているといえる。一般に低圧領域で上に凸になる吸着等温線は高相対圧部で急上昇するものが多く、高分子-水系についての適用例は少ないが、考え方

Fig. 2 ポリエチレンテレフタレートに対する水蒸気の収着等温線, 23.0°C

Fig. 3 ポリエチレンテレフタレート水系の二重収着理論による解析

はたいへん重要である。

またこの理論適用可否について別法を示そう。まず溶解度係数 S_D の温度変化を測定し、アレニウスプロットから溶解のエンタルピー ΔH_D を決定する。もし吸着分子が前からできていたホール (穴) に吸着するならば発熱過程であり、ゴム状高分子ならば、吸着するためにはその大きさの穴を作らなくてはならないから吸熱過程となる。したがってガラス状高分子の場合には負の大きなエンタルピー値を示し、ゴム状高分子に対しては全体で打消し合い、負の値で小さくなるはずである。したが

Fig. 4 ポリエチレンテレフタレートに対する炭酸ガスの D_{eff} の濃度依存性, 35°C

ってエンタルピー値が小さければ適用可能である。

4.2 二重収着型の拡散モデル

二重収着理論を拡散モデルに応用するためにはつぎの仮定が必要である。すなわち 4.1 で示した収着モデルを基礎にしており、[拡散に関係するのは溶解型の収着で二番目の Langmuir 型は吸着分子が動かない、溶解型の分子の動きはゆっくりしており、Langmuir 型の吸着分子は非常に早い速度で吸着、不動化する。そして二つの種類の分子の間には平衡が成立している。真の拡散係数は収着量に独立で一定である] というものである¹²⁾。これらの条件のうち、Langmuir 型の収着に対し、完全に動かないという条件は酷しすぎるので緩和し、自由度を与え¹³⁾、その拡散係数を D_H で与え、濃度勾配によって吸着分子が輸送され拡散分子になる、すなわち Fick の第 1 法則にしたがい、

$$J = -D_D \frac{\partial C_D}{\partial x} - D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} \quad (11)$$

となる。 D に二つあると不便なので、これらを実効的拡散係数 D_{eff} で示し、全濃度 C との関係は

$$J = -D_{eff}(C) \frac{\partial C}{\partial x} \quad (12)$$

にたると、これを解くと

$$D_{eff} = D_D \left(\frac{1 + \frac{FK}{(1+\alpha C_D)^2}}{1 + \frac{K}{(1+\alpha C_D)^2}} \right) \quad (13)$$

で与えられる⁷⁾。そこで $F = D_H/D_D$, $K = C_H/b/S_D$, $\alpha = b/S_D$ である。ここで拡散分子が水ではないが、炭酸ガスの PET に対する拡散係数の変化を 13) 式にあてはめると、Fig. 4 に示すように $F=1$ とし、 D_{eff} が濃

Fig. 5 ポリエチレンテレフタレートに対する水蒸気の拡散係数の相対湿度依存性

度に独立という単純な仮定では説明できないことが示されている。すなわち、実験事実を説明するためには F 値を 0.05 から 0.10 までの間で適当な値を選ばなくてはならないことが示されている。換言すれば、吸着分子のうち Langmuir 型に対し、完全に動かないとするモデルは不適当で、溶解型の拡散係数の $1/10$ 以下の遅い速度で動くモデルが適当になった。

水蒸気の PET に対する拡散係数で、われわれの測定結果を Fig. 5 に示す。Fig. 4 の傾向が初期に示されているので (13式) の適用が考えられる。しかし高圧部でははずれており、後で述べるクラスター化の効果が出てしまったのかも知れない。

5. D の濃度依存性と異常拡散

水の疎水性高分子に対する D は吸着量の増大によって変化しないか、変わっても大きく変化しないものが多い。しかし、親水性高分子に対する D は水の吸着量に大きく依存し、増大するものが多い。Fig. 6 にナイロン-6 に対する水蒸気の D の濃度依存性を示す。この D の値は逐次微分吸着線から求めた近似的な値であるが、高圧部で大きく上昇している。これは吸着水が高分子鎖を押し拡げて吸着するので分子鎖間の結合が弱まり、分子鎖を動きやすくする。したがって系の D は増大すると考える。これを吸着水の可塑剤効果という。このことは誘電特性、NMR のプロトンの吸収幅、その他のスペクトル分析で確かめられている¹⁾。また吸水試料の密度測定をしても、可塑化の領域で試料が膨潤していることが確かめられた。

また再生セルローズに対する水の拡散測定で、初期濃

Fig. 6 ナイロン-6 に対する水蒸気の拡散係数の濃度依存性

度が変わると逐次微分吸着曲線の換算曲線が変化し、S 字を画くことが見られる。これを異常拡散といい、 D が求められなくなる。しかし、これはある水分率以上のところで系のガラス転移温度が測定している温度以下となり、ゴム状態になることがある。そのため拡散は Fick 型となって D が求められるようになったりする²⁾。これを二段階型の拡散という。以上は D の濃度による異常拡散であるが、 D が濃度だけでなく時間 t によっても変わる場合は $D(C, t)$ で示される。これは水分吸着によってガラス状態がゴム状態になるのに長時間かかると思えば良い。たとえば初期条件を 1 つ考えても、その平衡圧にしたからといって表面濃度が $t=0$ でその濃度になるわけではない。したがって、 D に対しては多くの修正式、あるいは考え方が必要に思われる。詳しくは文献を見てほしい²⁾。

6. 吸着水のクラスター化と D

これは等温吸着線が上に凹が急上昇している系にあてはまるクラスター理論¹⁴⁾を示しておこう。疎水性高分子等の中の吸着水同志、水素結合によって会合した方がエネルギー的に低くなって安定である。そこで等温線を統計力学的に処理し、クラスター関数 G_{11}/v_1 をつぎの式で定義した

$$\frac{G_{11}}{v_1} = -(1-\phi_1) \left[\frac{\partial(a_1/\phi_1)}{\partial a_1} \right]_{p,T} - 1 \quad (14)$$

そこで G_{11} はクラスター積分、 v_1 , ϕ_1 , a_1 はおのおのの収

Fig. 7 ポリ塩化ビニールの吸湿による拡散係数と紫外光透過率の変化

着水の部分分子容, 容積分率, 活動度である。そして G_{11}/v_1 が -1 の値より大きな値になればなるほど合している数が増していることを示す。そして, クラスタができてくると収着量に応じ D が直線的に減少していくことが示されている¹⁵⁾。

ここで実験を示しておこう。クラスタのできやすいというポリ塩化ビニールを選び, 光学的にクラスタを検出した。この試料の収着等温線のクラスタ関数は正となり, 密度測定でもクラスタ化領域でクラスタが高分子を液体水の密度で膨潤させていることがわかった。すなわち, Fig. 7 に示すように紫外吸収スペクトル (波長 290~1,600 nm) では含水率によって光の透過率を急激に減少させ, 同じように D も減少させていることを示している。このことは光の波長のオーダーのクラスタが高分子中で光散乱していると解釈されるが, この大きさでは塊りが大き過ぎるので特殊な例かも知れない。

7. 浸透圧効果と接触効果

いままでは高分子界面に接触する相が気相には限定されていた。実用面では液相も多いので, その時の相違点を明らかにしておこう。まず溶液の示す浸透圧 Π は

$$\Pi = \frac{RT}{V_w} \ln a \quad (15)$$

そこで V_w は水のモル容積, a は溶液の活動度であ

Table 1 各種高分子の接触係数

物質	接触係数		
	$\alpha_{Lw/Vs}$	$\alpha_{Vw/Ls}$	$\alpha_{Lw/Ls}$
セロハン	1.91	2.14	152.3
ナイロン-6	1.33	1.26	2.53
ポリメチルメタクリレート	1.05	1.10	1.01
ポリカーボネート	1.10	1.07	1.03
ポリ塩化ビニール (DOP: 41%)	0.96	0.99	0.76
ポリイミド	0.96	1.04	1.01
ポリエチレンテレフタレート	1.02	0.94	0.90
ポリエチレン	0.92	1.02	0.96
ポリエチルメタクリレート	1.04	0.94	0.97
ポリブチルメタクリレート	0.99	0.96	1.02

る¹⁶⁾。II は塩の濃厚溶液となると 1,000 気圧を軽く越すので, 注意しなくてはならない。始め蒸留水を接触させても膜から不純物が溶け出してきて, II が無視できなくなる場合が当然起きるからである。単に膜から液相側に溶出成分があるだけでなく, 対象とする成分以外の吸収があったり, 膜表面, あるいは界面近傍で液相側に低透過性の層が形成されたりすることがある。

これらを試験するため, 透湿カップに塩化リチウム水溶液を入れ, 通常の気相透過の場合の透湿係数の値を P_w とする。つぎに膜表面に蒸留水を, つぎに蒸留水を除きひっくりかえて溶液を直接接触させる。最後にひっくりかえたまま蒸留水につけて浸透条件を保った時ののおおのの透過係数を測定する。それらを P_w で割った定数を接触係数 α として Table 1 に示す。添字は以上示した順の透過条件を示している。疎水性高分子ではあまり変化せず, 親水性高分子で変化が大きくなり, 浸透圧効果の大きいことが示されている。化学ポテンシャルの上では何千気圧と差があるはずなのに, 疎水性高分子で差が出ないのは浸透圧が実在の圧力ではなく, 半透膜条件とか, 水とイオン間の分子間力が一価連続で伝達されなければ起きない熱力学的圧力だからである。

8. 穴に対する透過¹⁾

いままでは穴の無い密な膜に対する拡散, 透過を扱い, その透過が拡散律速であることから拡散に力点をおいて解説した。限外ろ過膜等には昔からのセルロース主体のものから, 近年, 中性子線や, 放射線を使い, きれいな穴を高分子膜にアけることが可能になった。これらは分離特性が悪くとも流量が多くえられる特徴を持つ

Fig. 8 ポリカーボネート-H₂O 系の S と D の温度依存性

ている。しかし現段階では発展途上のもので穴の形状、分布等実験との対応が難しい。いま穴を通る透過係数を P_C で示せば一般の透過係数 P は溶解、拡散型の透過係数 P_D との和、 $P = P_D + P_C$ で示せる。そこで

$$P_C = \frac{n\pi r^4 8}{\eta l} \quad (16)$$

r : 穴の半径, n : 単位面積についての穴の数, η : 層流の場合の粘性, l : 穴の長さ, となる。そこでの r は吸着等温線のアレニウス曲線で毛管凝縮を起こす分圧 p/p_0 を求め, Kelvin 式を使って求める。

$$r = \frac{2\gamma V}{RT \ln(p_0/p)} \quad (17)$$

そこで V : 水の分子容, γ : 水の表面張力である。

特に穴を通る透過は溶解拡散型の透過と温度特性が異なり、透過蒸気の粘性項に影響する。

9. 輸送過程の温度特性

拡散律速の透過に対し、溶解、拡散、透過、すべてあまり広くない温度範囲でアレニウスの式を満足している。これらの実験結果は Fig. 8 と Fig. 10 の 1 atm に示され、またこれらを式で示せばつぎのようになる。

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad (18)$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_D}{RT}\right) \quad (19)$$

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_p}{RT}\right) \quad (20)$$

S_0 , D_0 , P_0 , は定数, ΔH_s , ΔE_D , ΔE_p はそれぞれの

活性化エネルギーである。 $P = DS$ が成立しているならば、 $\Delta E_p = \Delta H_s + E_D$ となる。 ΔH_s が発熱で、 ΔE_D がホールを作るための吸熱で、互いに打ち消し、 ΔE_p は小さな値になることが多い。ガラス転移温度をはさむところでの自由容積と拡散係数との関係、拡散のためのホールの大きさ等は最も議論の多いところで、拡散分子が水の場合は相互作用が複雑でたいへん難しい。またガラス転移温度以上では有機溶媒高分子系で自由容積理論に良い一致を見ているが²⁾、水-高分子系では合わないものが多く、定性的領域を出ていない。

10. 分子構造と透過過程

高分子膜が非晶部分と結晶部分に分けられた時、低分子は疎な部分を通るはずだから非晶部分を通り、結晶化した部分は通らない。あるいは延伸配向試料にしても分子鎖がきれいに並んだ処は低分子が通りにくいと考えるのが便利である。同じ結晶化度の試料があっても、微結晶がたくさん集まっているのと、巨大結晶がところどころにある試料とでは低分子の通過する道が変わるので、 D も P も変わるはずである。まず S に対しては非晶領域に比例するとし、

$$S = S_a X_a \quad (21)$$

そこで S_a は非晶領域の容積分率 X_a の部分の溶解度係数である。また D に対しては拡散経路が長くなるための幾何学的障害因子 τ と微結晶を橋かけと見て非晶部分を不動化する因子 β を導入し、

$$D = \frac{D_a}{\tau\beta} \quad (22)$$

とした。そこで D_a は完全に非晶化した部分の D である。したがって次のように書ける⁴⁾。

$$P = \frac{S_a X_a D_a}{\tau\beta} \quad (23)$$

これによって説明できるものも多いが、必ずしもそうではない。構造が、結晶、非晶と単純にわけられるのではなく、その二つの間の連続体で存在しているのだから、一方だけ変化して他方は変わらないというのは矛盾がある。試料を熱エネルギーすればラメラは厚くなり結晶化度は増大する。しかし、ラメラ表面が熱処理前とまったく同じ構造で厚化することはできないはずである。したがって以上示した一般則から外れるものに対しては、非晶部分が前と同じではなくなったと解釈すべきであろう。

11. 高静水圧下の輸送現象¹⁷⁾

海洋開発、漁業関連で、海中、海底で高分子材料が使

Fig. 9 ポリカーボネートの溶解度係数と飽和蒸気圧の関係図中の数字は静水圧, atm を示す, 23°C

用されている。海水の活動度は水蒸気圧に関する限り、0.99 で蒸留水のそれと差はない。しかし浸透圧は 21 atm となって高い。これも疎水性高分子に対しては 7. 章で示したように無視して良い。残るのは高静水圧の効果だけが問題となる。まずポリカーボネートを水に浸し高静水圧を加えた時の S の変化を Fig. 9 に示す¹⁸⁾。静水圧 p_h があまり高くない領域で極大値が示される。これは常圧下では浸入できなかったマイクロボイドに水が浸入し、 p_h の増大で減少する自由容積への吸着水の減少が重なったためと思われる。 $D \sim p_h$ の関係は p_h が 100 atm 以上と以下で異なる。以下では高分子によって不規則で解釈が難しいが、100 atm 以上では自由容積減少のため D は減少し、

$$\Delta V = -RT \left(\frac{\partial \ln D}{\partial p_h} \right)_T \quad (24)$$

の関係から、活性化容積 ΔV が求まる。この領域では約 20 cc/mol の値が得られ、水の液体状態の容積とほぼ一致していた。 $P \sim p_h$ の関係も $D \sim p_h$ の関係と類似して、6) 式の関係が密な高分子についても成立していた。温度変化もアレニウス式を満足しており、 $P \sim 1/T$ の 1 例を示すと Fig. 10 のようになる¹⁹⁾。いずれにしても高静水圧下では常圧下での P , D , S の値を越えることはない。しかし高静水圧下での飽和水蒸気圧が $p_h = 1,000$ atm で約 2.5 倍に増大するので、吸水量、透水量の絶対値は増すことに注意してほしい。

結 語 水も高分子も複雑なので、対症療法的な説明、定性的説明に終止したが、目は新しい機能膜に向けられている。複合材料の基板となる高分子の透過挙動が明らかになりつつあるので、きれいな穴を持っているモレキ

Fig. 10 ポリイミドの高静水圧下における透水係数の温度依存性

ュラーシーヴ、クラウンエーテル、あるいは液体膜との複合材料から新しい膜への試みがなされて行くと思う。

参考文献

- 1) 高分子学会編・材料と水分ハンドブック、共立出版 (1968)
- 2) 高分子学会編・高分子と水分、幸書房 (1972)
- 3) P. Meares: Membrane Separation Process, Elsevier Sci. Pub., New York (1976)
- 4) R. E. Kesting: Synthetic Polymeric Membranes, McGraw-Hill, New Ysrk (1971)
- 5) R. M. McGregor: Diffusion and Sorption in Fibers and Films, 1, Academic press, London (1974)
- 6) J. Crank and G. S. Park: Diffusion in Polymers, Academic Press, London (1968)
- 7) V. T. Stannett, et al.: Advances in Polymer Sci., 32, 69 (1979)
- 8) W. R. Vieth, J. M. Howell and J. H. Hsieh: J. Membrane Sci., 1, 177 (1976)
- 9) J. Crank: The Mathematics of Diffusion, p. 7, Clarendon Press, Oxford (1975)
- 10) W. R. Vieth and J. A. Eilenberg: J. Appl. Polym. Sci., 16, 945 (1972)
- 11) J. Komiyama and T. Iijima: J. Polym. Sci. A2 12, 1465 (1974)
- 12) D. R. Paul: J. Polym. Sci. A2, 7, 1811 (1969)
- 13) J. H. Petropoulos: J. Polym. Sci. A2, 8, 1797 (1970)
- 14) B. H. Zimm and J. L. Lundberg: J. Phys. Chem., 60, 425 (1956)
- 15) N. S. Schneider, et al.: J. Macromol. Sci. Phys., B 3 (4) 623, (1969)
- 16) R. A. Robinson and R. H. Stoles: Electrolyte Solution, p. 205, Butterworth (1959)
- 17) 関田吉泰・表面, 17, 600 (1979)
- 18) Y. Sekita, A. Kaneko: Reports on Progress in Polymer Physics in Japan 16, 315 (1973)
- 19) Y. Sekita, J. Imayoshi: ibid., 19, 275 (1975)