気 体 透 過 膜 の 性 能 評 価 法

仲 川 勤

明治大学工学部 〒214 川崎市多摩区生田 5158

Evaluation of Gas Permeable Polymer Membranes

Tsutomu Nakagawa

School of Engineering, Meiji University, 5158 Ikuta, Tama-ku, Kawasaki, Kanagawa 214

Various methods of test for gas transmission rate of polymer membranes were summarized, which cover the determination of the steady state rate of transmission of a gas through polymers in the form of film, sheeting, laminates and polymer coated papers. They provide for the determination of (a) gas transmission rate (GTR), and (b) permeability coefficient in the case of homogeneous materials, and (c) diffusion coefficient.

Methods are divided into two main groups; A) non-equable pressure method and B) equable pressure method. In the non-equable pressure method, the pressure difference exists across the sample and the permeated gas through the sample is measured by a monometric method or volumetric method. In the manometric method, when the lower pressure side of the sample is initially evacuated at 10^{-5} ~ 10^{-6} mmHg, the transmission of the gas through the test specimen is indicated by a change in pressure which is measured by McLeod gauge or an MKS Baratron pressure transducer. This method is called "high-vacuum technique". When the lower pressure side of the sample is initially evacuated at 10^{-1} ~ 10^{-2} mmHg, the transmission of the gas is measured by a cell manometer, namely a closed end U-tube manometer. This method is called "low-vacuum technique". In the volumetric method, the low pressure side of the sample is maintained near atmospheric pressure and the transmission of the gas is indicated by a change in volume. In the equable pressure method, the total pressures of the both sides of the sample are equal. The permeated gas is measured by a detector system, for example, gas chromatography, thermal conductivity. When oxygen is a test gas, the oxygen electrode is available.

In both methods (A) and (B), the principles, apparatus and calculations were described here in detail.

---

1. 緒 言

合成高分子膜であれ、液膜であれ、膜が境界となつて二つの空間を仕切り、この空間に気体の分圧差が存在するとき、気体は必ず高圧側（高濃度側）から低圧側（低濃度側）に膜を通過して移動する。この現象を気体の“transport”あるいは“permeation”と呼ぶ。“permeation”は“gel permeation chromatograph”の用い方から“浸透”と訳されることもあるが、膜を通しての気体の移動の場合には“透過”と訳す方が良からう。気体透

過膜の性能評価法はここでは高分子膜を気体が透過する量を測定する方法に限定して述べる。

高分子膜を気体が透過する速度は膜を構成している高分子の物理的（結晶性など）、化学的（極性基の種類、分布の仕方など）な性質に依存することはいうまでもないが、気体透過性を評価する場合 i) 膜の透過面積、ii) 膜の厚さ、iii) 膜の温度、iv) 膜の両側の気体圧力にも依存する。この他、気体以外の水蒸気、水、有機蒸気等が共存する場合にも、高分子膜によっては大きな影響をうける場合がある。気体透過膜の性能評価にはこれ

Table 1 気体透過膜の測定原理の分類と特長

		〔検 出 器〕	〔特 長〕	
気体透過膜の 性能評価法	異圧法	高真空法 (積分型)	マクラウド真空計 バロトロン真空計など	最もオーソドックスな方法、高感度、 高真空を得るのが厄介、単一ガスのみ
		低真空法 (積分型)	一般真空計 U字型マンローメータ	最も実用的、取扱い容易、水蒸気共存 で測定可能、単一ガスのみ
		質量分析法 (微分型)	質量分析器	高価、混合ガスを用い得、高感度、キ ャリブレーション必要
	容積法 (積分型)	読取顕微鏡	取扱い容易、高い透過速度を有する系 に適、単一ガスのみ	
	等圧法	電極法 (微分型)	微小電流計	高感度、酸素、炭酸ガスのみ、水共存、 水蒸気共存下の測定
		サーミスタ検出法 (微分型)	サーミスタ	高感度、単一ガスのみ、キャリヤガス 必要、キャリブレーション必要
		ガスクロマトグラフィ (微分型)	TCD, FID 検出器	高感度、市販品は高価、キャリヤガス 必要、キャリブレーション必要、混合 ガスを用い得

Fig. 1 気体透過度測定の実験装置の原理図

A : 高い分圧 (高圧側)
B : 低い分圧または真空 (低圧側)
C : 検出器

らの因子が含まれていなければならない。

2. 測定方法の原理の分類および特長

測定法の原理は測定試料である膜を境界膜として、二つの空間を仕切り、異圧法、等圧法でも膜の両側の気体の分圧をかせ、高い分圧の側から低い分圧の側に透過した気体の量を検出器で測定し、単位時間あたりで表わす (Fig. 1)。測定法を Table 1 に分類し、検出器、特長を記した。

異圧法は測定試料の膜の両側の空間のそれぞれの全圧が異なる場合である。通常は低圧側を真空に保つが、容積法では後述するように低圧側は大気圧である。圧力法の名称は低濃度側を真空とし、透過した気体による低圧側の圧力増加を測定することからこの名称がある。

等圧法は測定試料の両側の全圧は等しいが測定する気体の分圧が異なる場合で、気体は分圧の高い側 (高圧側) から低い側 (低圧側) に透過する。透過側は常に混合ガ

スを形成しているから、測定しようとする気体だけが検出できる検出器が必要である。

積分型とは透過した気体が積算されて行く型であり、微分型とは透過した気体を常に除去して測定する型で時間対透過した気体の量の関係を示す透過曲線はそれぞれ Fig. 2 に示す形となる。

3. 気体透過度 (気体透過速度、気体透過率)、気体透過係数

気体透過の実験曲線である透過曲線の勾配と、後述する測定装置の諸次元から気体の透過量 q が得られる。 q と気体透過度 R の関係は次式で示される。

$$q = R(P_1 - P_2)At \quad (1)$$

$$R = q / (P_1 - P_2)At$$

$$R : \text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm} \quad (2)$$

ここで、 P_1 、 P_2 はそれぞれ 高圧側、低圧側の 分圧、 A は透過面積、 t は時間である。気体透過度 R は膜厚が不明であっても求められ、測定温度での膜の実用的な値である。非多孔質膜では q は膜厚に 逆比例するから q は、

$$q = \frac{P}{l}(P_1 - P_2)At \quad (3)$$

$$P = q \cdot l / (P_1 - P_2)At$$

$$P : \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg} \quad (4)$$

(3) 式で定義される P は気体透過係数と呼ばれる。 P と R の関係は (3) (4) 式の比較からわかるように

$$R = \frac{P}{l} \quad \text{または} \quad P = R \cdot l \quad (5)$$

Fig. 2 透過曲線

A：積分型 B：微分型

P は気体透過膜の材料の物性値であり、通常、膜厚 1 cm, 膜面積 1cm², 時間 1 秒, 圧力差 1cmHg あたりの気体の透過量 cm³ を 0°C, 1 気圧 (Standard Temperature and Pressure, STP) に換算した値である。膜の材料, 気体の種類, 温度によって異なるが、一般的に 10^{-14} ~ 10^{-8} オーダにある。気体透過膜の性能評価というのは、この R および P を求めることである。

4. 異圧法による測定

4.1 圧力法

高圧側から低圧側に透過して来た気体の量を低圧側の圧力増加として測定し、透過曲線を描き、直線部分（定常状態）の勾配から透過度を、この直線部分の延長と時間軸との交点 (Fig. 3 参照)、すなわち遅れ時間 (time log) から拡散係数を計算する。American Society for Testing Materials (ASTM) や日本工業規格 (JIS) にも採用されており、広く用いられている方法である。圧力法のうち質量分析法以外は低圧側に真空計を検出器として設置している。測定開始時の低圧側の真空度として 10^{-5} ~ 10^{-6} mmHg (torr) を用いる場合を高真空法（質量分析法は高真空法の一つ）と呼んでいる。これに対し 10^{-1} ~ 10^{-2} mmHg の真空度を用いる方法が低真空法である。高真空法と低真空法とは装置の複雑さ、操作の簡便性において相当の開きがある。一般に真空ラインにおいて、 10^{-5} ~ 10^{-6} mmHg の高真空を得るのはそれ程困

Fig. 3 圧力法における透過曲線

難ではないが、測定試料を装填した状態でこの真空度を保持するには細かい技術が必要とする。両方法の比較を Table 2 にまとめた。

4.1.1 高真空法による測定法

代表的な例としてマクラウド真空計を用いた測定方法について詳述する。装置の系統図を Fig. 4 に示す。この装置の製作にあたっては十分な強度を有する鋼鉄製の架台を固定し、パイレックスガラスで組立て、真空コックは特に高級なものを選ぶ。ガス溜めは 3~5 l の容量のフラスコが適し、数個を組み込んでおくと、気体の種類を変えて透過実験が連続して容易に行える。油拡散ポンプか水銀拡散ポンプかの選択は、いずれを用いても到達真空度には大きな差はないが、有機溶媒を用いて製膜した測定試料からの有機溶媒の脱着や真空コックのグリースの洗浄に用いた有機溶媒が油拡散ポンプに入って、真空の引きが悪くなるおそれがあり、この場合油の交換が厄介であること（液体窒素のトラップが効いている間はこのおそれはない）から筆者は水銀拡散ポンプを用いている。マクラウド真空計は回転式マクラウド真空計を用いても良いが、測定の回数の多さを考慮すれば、水銀を多く必要とするが、水銀が押し上げられる型の方が好ましい。この場合上昇させた水銀を下降させる真空ポンプが更に独立に必要となる。

Table 2 高真空法と低真空法の比較

	高 真 空 法	低 真 空 法
低圧側の真空度（開始時）	$10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ mmHg}$	数 mmHg $\sim 10^{-2} \text{ mmHg}$
高圧側の圧力	数 mmHg $\sim 800 \text{ mmHg}$	通常大気圧に近い圧力
装置の概要		
材 質	パイレックスガラス	パイレックスガラスまたは金属
検 出 器	マクラウド真空計，隔膜真空計 改良型ピラニ真空計，イオンゲージ	U字型マンオメータ，隔膜真空計 ピラニ真空計
透 過 セ ル	水銀シール	水銀シール不要
透過セルの接続	ガラス溶接	真空ゴム管
真 空 系	油回転真空ポンプ＋拡散ポンプ 液体窒素トラップ	油回転真空ポンプ トラップ不要
特 長	1) 遅れ時間（したがって拡散係数）が求めやすい 2) 難透過性試料でも比較的短時間で測定可 3) 取扱いに熟練を必要 4) 自分で設計，外注して入手 5) 学術的	1) 遅れ時間が求めにくい 2) 難透過性試料では数日を必要とする 3) 取扱い容易 4) 市販品を入手可 5) 実用的

Fig. 4 高真空法気体透過率測定装置

A：透過セル   B：圧力計   C：記録計   D：恒温槽   E：恒温装置
 F：拡散ポンプ   G：油回転真空ポンプ   H：液体窒素冷却トラップ
 I：マクラウド真空計   J：ガスだめ   K：真空コック
 L：標準容積   M：ピラニ真空計

透過セルの構造を Fig. 5 に示す。透過セルの高圧側，低圧側のステンレススチール製パイプはコパールシールを経てパイレックスガラスの真空ラインに溶接される。

透過セルは測定試料の装填部分と大気の間を水銀で埋めるいわゆる水銀シールを施してあるので，このまま恒温水槽中に浸漬することができる。恒温水槽の温度精度を

Fig. 5 高真空法に用いる気体透過セル
A：測定試料 B：金属多孔板
C：水銀シール箇所

少なくとも設定温度の $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以下に保つことが好ましい。

〔高真空型気体透過率測定装置の操作手順〕

操作の手順は以下に記すが、試料を透過セルに装填し、真空ラインに接続した後の手順の要点は、i) 低圧側を真空にする、ii) 高圧側を真空にする（この手順を逆にすると圧力が逆転し測定試料が破損する）、iii) 測定試料の両側を真空にする、iv) 低圧側の真空もれ、透過セル・測定試料からの脱着ガスの試験（ブランクテスト）をする、v) 測定ガスを高圧側に導入して測定を開始する。

1) 測定試料の装填。透過セルの多孔板の上に、これと同じ大きさの汙紙あるいは多孔質テフロン膜を置く。測定試料と透過セルが接触するプレートに薄くシリコングリースを塗布し密着を完全にする。厚さ 0.5mm 以下のガスケット（パッキング）として無充填のシリコンゴムあるいはブチルゴムをのせ、透過セルの上部を静かにかぶせて、ボルトで透過セルの下部と結合させる。

2) 透過セルをガラス溶接で真空ラインに接続する。溶接の作業を容易にするために真空ラインの透過セルを溶接する近くに真空ペローズを挿入する工夫がなされる

場合もある。

3) マクラウド真空計の上のコック (K_3) (Fig. 4 参照) を閉じて真空ラインから弧立させて置き、高圧計のコック (K_1) を閉じ、ピラニ真空計の針の動きを見る。もし測定試料にピンホールがあるか、測定試料の装填が不完全であれば、高圧側にある大気圧の空気の流入のため、ピラニゲージの針のふれが極めて大きい。この場合は透過セルを真空ラインからガラスを切断して、取りはずし、試料を交換することになる。マクラウド真空計のコック (K_3) を閉じておくのは高い圧力の気体の流入による破損を防ぐためである。

4) 低圧側のコック (K_2) を閉じ、高圧側のコック (K_1) を開き、 10^{-1}mmHg オーダの真空度に達したら低圧側コック (K_2) を開き装置の全系を真空に引く。ここで透過セルに水銀シールを施す。

これまでは油回転真空ポンプのみで真空にする。これをあら引きと呼んでいる。

5) 油回転ポンプによるあら引きで、水銀拡散ポンプの場合、作動する背圧である 10^{-1}mmHg オーダにふたたび達したら水銀拡散ポンプのコック (K_4) を開き、系全体を $10^{-5}\sim 10^{-6}\text{mmHg}$ となるまで十分に真空に引く。

6) (ブランクテスト) 低圧側のコック (K_2) だけを閉じて真空系から弧立させ、高圧側は高真空に保持したまま、低圧側の真空度の低下をチェックする。許容されるブランクテストの真空度の低下の大きさは測定試料の気体透過度により異なる。真空度低下の原因は a) 透過セルの真空もれ、b) 低圧側にある数個の真空コックからのもれ、c) 測定試料あるいは測定試料の下に敷いている汉紙や金属多孔板に含まれていた吸着物質の脱着に起因する。しかし長時間真空に引くことで、c) の原因にもとづく真空度の低下は減少する。透過度が小さい測定試料の場合には、このブランクテストを小さくすることが重要である。

7) ふたたび低圧側を高真空とする。ついで、高圧側 (K_1)、低圧側のコック (K_2) を閉じ、ガスだめに充填してある測定気体を高圧側に導入する。この瞬間が測定時間 0 である。

8) 所定時間ごとにマクラウド真空計で圧力を測定し、透過曲線を描くためのデータを取る。

なお、マクラウド真空計のかわりにバロトロン圧力計で自動記録あるいはデジタルで指示される場合も操作の手順は変わらない。

測定が終了したら低圧側をあら引きで真空に引き、つ

Table 3 測定例

測定試料：改質ポリメチオン膜		〔測定〕	
膜厚：0.0050cm		時間（分）	時間（分）
測定ガス：CO ₂ , 62.3cmHg		低圧側圧力 ×10 ³ mmHg	低圧側圧力 ×10 ³ mmHg
湿度：測定温度 11°C, 室温 27°C			
低圧側容積：540cm ³			
〔ブランクテスト〕			
時間（分）	低圧側圧力×10 ³ mmHg		
0	0.0024	0	16
20	0.0159	1	18
40	0.0220	3	20
		5	23
		7	25
		9	28
		11	30
		14	

いで低圧側のコック (K₂) を閉じ高圧側の測定気体を油回転ポンプのみの経路で除き, ついで低圧側の真空コックを開いて全系を真空に引き, ついで水銀拡散ポンプで真空に引く. 特にマクラウド真空計は高真空の状態を保つためにコック (K₃) を閉じておくことが大切である.

〔計算式〕

容積が V cm³ の低圧側に気体が透過したことによって 1mmHg 圧力が増加したとする. この気体の量を標準状態に換算すれば,

$$q = \frac{V \cdot 273}{760(273+t)} \quad (5)$$

高圧側と低圧側の圧力差 $(P_1 - P_2)$ cmHg, 透過面積 A cm² で, dt 秒間に dp mmHg の圧力増加があったとすれば, (2) 式より

$$R = \frac{q}{(P_1 - P_2) \cdot A} \cdot \frac{dp}{dt} \quad (6)$$

透過度 R を cm³(STP)/m²·24hr·atm であらわすとする, (5), (6) 式および単位の換算より,

$$R = \frac{dp}{dt} \cdot \frac{V \cdot 273}{760(273+t)} \cdot \frac{10000}{A} \cdot 24 \times 60 \times 60 \times \frac{76}{P_1} \quad (7)$$

透過係数 P を cm³(STP)·cm/cm²·sec·cmHg であらわすとする, 測定試料の厚さ l cm のとき, $P = R \cdot l$ であるから表示の単位を考え,

$$P = \frac{dp}{dt} \cdot \frac{V \cdot 273}{760(273+t)} \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{1}{P_1} \cdot l \quad (8)$$

低圧側の容積は低圧側に接続されている標準容積のフラスコを用い, 低圧側の容積として $(V + V_s)$ および V を用いる透過実験を行って (8) 式を用いて計算する. 低圧側の容積として $(V + V_s)$, 測定気体の圧力 P_{1s} ,

定常状態の勾配 $(dp/dt)_s$, 室温 t_s とすると, A, l は同じであるから,

$$\left(\frac{dp}{dt} \right)_s \cdot \frac{(V + V_s) \cdot 273}{760(273+t_s)} \cdot \frac{1}{P_{1s}} = \left(\frac{dp}{dt} \right) \cdot \frac{V \cdot 273}{760(273+t)} \cdot \frac{1}{P_1} \quad (9)$$

したがって

$$V = \left\{ \frac{\left(\frac{dp}{dt} \right)_s (273+t) \cdot P_1}{\left(\frac{dp}{dt} \right) (273+t_s) P_{1s}} - 1 \right\} V_s \quad (10)$$

〔測定例〕

測定試料としてポリメチオン膜の酸化物を用いた場合の実験結果を Table 3 にまとめた.

測定例の実験条件と結果より R, P は次の様に計算される.

$$\begin{aligned} R &= 7.79 \times 10^{-5} \times \frac{(540)(273)}{760(273+27)} \times \frac{10000}{15.9} \\ &\quad \times \frac{76}{62.3} \times 24 \times 60 \times 60 \\ &= 3340 \text{ [cm}^3\text{(STP)/m}^2\text{·24hr·atm]} \\ P &= 7.79 \times 10^{-5} \times \frac{(540)(273)}{760(273+27)} \cdot \frac{1}{15.9} \\ &\quad \times \frac{1}{62.3} \times 0.0050 \\ &= 2.54 \times 10^{-10} \text{ [cm}^3\text{(STP)·cm/cm}^2\text{·sec·cmHg]} \end{aligned}$$

高真空法では遅れ時間が求めやすいので, 次に遅れ時間から計算される拡散係数について述べる. 拡散係数は次式で求められる.

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (11)$$

ここで, θ は遅れ時間, l は膜厚である. したがって

Fig. 6 Table 3 の透過測定データからの透過曲線 dp/dt の決定

測定例では

$$D = \frac{(0.005)^2}{6 \times 96} = 4.3 \times 10^{-8} (\text{cm}^2/\text{sec})$$

(11) 式の誘導は Dayness ら¹⁾ によって導かれている。すなわち、膜中の気体の濃度の濃度勾配が膜中の位置によって異なる非定常状態においては、その位置での濃度の時間変化 dc/dt はこの位置での気体の濃度勾配 dc/dx の場所における変化率に拡散係数を乗じたものに等しい。

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d}{dx} \left(\frac{dc}{dx} \right) = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (12)$$

(12) 式を高真空法における測定条件である次の条件で解く。

- $x=0, t>0$ で $c=c_1$ (膜の高圧側の界面の気体の濃度は測定時間の間 c_1 である。)
- $x=l, t>0$ で $c=0$ (膜の低圧側の界面の濃度は事実上 0 である。)
- $t=0$, すべての x で $c=0$ (膜中のどこの位置も測定開始時は十分に真空中に保たれていたため気体の濃度は 0 である。)
- $t=\infty$ で $dc/dt=0$ (測定時間が充分長い後は時間あたりの濃度変化はない。)

膜中の x なる位置の、時間 t での気体の濃度 C は、

$$C = C_1 \left(1 - \frac{x}{l} \right) - \frac{2C_1}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \left(\frac{n\pi x}{l} \right)$$

$$\exp \left[- \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 Dt \right] \quad (13)$$

濃度勾配が一定のとき、単位面積あたりの透過量 q は

$$q = - \int_0^t D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=l} dt \quad (14)$$

で求められるから、(13) 式より dc/dx を求め、時間 t について積分すると、 $x=l$ において移動する透過ガスの量 q を示す次式を得る。

$$q = D \left[\frac{C_1 t}{l} - \frac{C_1 l}{6D} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ 1 + \frac{12}{\pi^2} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left[- \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 Dt \right] \right\} \right] \quad (15)$$

$t=\infty$ で定常状態での透過曲線を表わす次式を得る。

$$q = \frac{DC_1}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (16)$$

(16) 式が透過曲線の時間軸 t と交わる点、すなわち遅れ時間 θ は、(16) 式より

$$\theta = \frac{l^2}{6D} \quad \text{または} \quad D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (\text{前述}) \quad (17)$$

4.1.2 低真空法による測定法

一般に低圧側の容積が小さく $0.5 \sim 2 \text{ cm}^3$ (ASTM D-1434 M 法) $5 \sim 10 \text{ cm}^3$ (JIS Z 1707) である。ASTM に規定されているような小さな容積で、検出方法が水銀柱の移動による場合、透過した気体によって水銀柱が押し下げられることによって生ずる容積変化を補正する必要がある。つまり低圧側の容積を一定と見なさないことになる。すでに述べたように真空度は 10^{-2} mmHg 程度であるので、油回転真空ポンプのみを用いる。また、透過セルと真空ラインの接続も真空ゴム管で良いので、測定試料の着脱は高真空法と比較すると簡便である。透過セルは検出器のマノメータと一体となっており通常セルマノメータと呼ばれる。測定開始に至る操作の手順は高真空法と本質的に同じであり、拡散ポンプの操作がないだけである。

4.2.1.1 低圧側の容積が一定と見なせる場合

わが国で広く実用化されている方法である。後述する ASTM D 1434 M 法の改良型と考えて良い。セルマノメータを Fig. 7 に示す。この図では U 字マノメータの一方に水銀柱の移動量を検出する光電自記記録ヘッドが組込まれているが、水銀柱の移動を読取顕微鏡で読み取り、真空度の低下を正確に知り透過曲線を描くことができる。高価であるが高性能の隔膜真空計の一種であるバロトロン真空計を U 字マノメータのかわりに用い、直接自記記録あるいはデジタルに圧力変化を読むことがで

Fig. 7 低真空法に用いる気体透過セルマノメータ (低圧側の容積一定型)

A : 光電式自記記録ヘッド, B : 気体導入口, C : 試料, D : 多孔質ステンレス鋼, E : 真空ライン接続口, F : セルマノメーター, G : 水銀

きる。バロトロン真空計はレンジの切り替え,あるいは圧力ヘッドを選択することにより,高真空あるいは低真空での測定に用い得る。

透過セルの温度設定は透過セルのプレートにサーモエレメントを直接接触させ,この温度を制御することによって得られるが,ガスクロマトグラフのカラムのように透過セルの測定試料の固定部分を恒温槽に保持し所定温度に保つ装置が好ましい。Fig. 7 に示されたセルは JIS に採用されている透過セルと本質的に同じものである。

U 字マノメータの内径は 8mm 程度であり,測定は 1~4mmHg の圧力変化で測定を終了するために水銀柱の移動に基づく体積変化は 0.1cm³ 程度であり,低圧側の容積が 5~10cm³ であるこの型の透過セルでは高真空法と同様に低圧側の体積は一定と見なせよう。さらに低圧側にあるガラスコックに大容量のフラスコを接続することによって極めて透過度の大きい測定試料も測定可能である利点がある。気体透過度 R や透過係数 P はそれぞれ (7), (8) 式を用いて計算される。

4.2.1.2 低圧側の容積が変化する場合

低圧側の容積が小さいほど高感度であるが, U 字マノメータで圧力変化を測定する場合, マノメータのガラス管に内径が 1.5mm 程度の毛細管を用いる。この型の透過セルの代表的なものが, ASTM D 1434-M 法に規定されているものであり, 透過セルマノメータの概略図を Fig. 8-a に示す。この型の透過セルマノメータは水銀の汚れによって水銀の移動がスムーズでなくなる障害が生ずるので, 毛細管および水銀の清浄なものを用いる必要がある。透過セルの低圧側を真空に引くとき, 水銀を一時水銀だめに移し, 測定に際しふたたびマノメータに水銀を注ぐ。この操作は透過セルを傾斜させて行う。透過セルの測定試料を置くプレートに多孔板のアダプターを挿入する部分がある。これは低圧側の容積を 8~10 倍に変えるための工夫である。透過度が大きい測定試料の場合はアダプターを取りはずせば, 容積が大きくなる。自記記録のために毛細管の中には白金抵抗線が挿入してあり, 水銀柱が下降するにつれて抵抗線が露出し, 抵抗がそれに比例して増大し, これを電氣的に増幅し記録する。

気体透過度 R は次式によって計算される (Fig. 8-b 参照)。

$$R = \frac{4.09 \times 10^{12}}{(P_1 - P_2)A} \times \frac{dh}{dt} \left[\frac{2ah - a(h_L + h_B) - V_f}{RT} \right] \quad (17)$$

ここで, a は毛細管の断面積 (mm²), dh/dt は定常状態の勾配 (mm/hr), h_B は低圧側容積決定の時の, 底部から B までの距離 (mm), h_L は底部からの水銀レベルの高さ (mm), P_1 は測定ガスの圧力 (mmHg), P_2 は透過したガスによる低圧側の圧力 (mmHg) で $(h_L - h)$, h は測定開始前の水銀の高さ (mm), R は気体定数 $6.236 \times 10^7 \text{ mm}^3 \cdot \text{mmHg}^\circ \text{K} \cdot \text{mol}$, V_f は Fig. 8-b で B から D までの容積 (mm³) である。この式は次の様に誘導される。

今 n モルの気体が低圧側に透過して来たとすると,

$$n = \frac{P_t V_t}{RT} \quad \text{したがって} \quad nRT = P_t V_t \quad (18)$$

P_t , V_t は透過した気体の圧力および体積を示す。低圧側の容積が一定とみなせないということは P_t , V_t も変化することであり, 次のように微分式で示めされる。

$$RTdn = P_t dV + V_t dp \quad (19)$$

$dV = -adh$, $dp = -dh$, $P_t = (h_L - h)$, $V_t = [V_f + a(h_B - h)]$ であるから (19) 式より

$$RTdn = -P_t adh - V_t dh$$

$$dn = \frac{-a(h_L - h)dh - [V_f + a(h_B - h)]dh}{RT} \quad (20)$$

Fig. 8-a 低真空法に用いる気体透過セルマノメータ (ASTM)

A: 架台, B: 下部プレート, C: 上部プレート,
D: アダプター

Fig. 8-b 透過セルマノメータ (ASTM) における水銀柱の変化

E: アダプタースペース, F: 測定試料, G: 口紙, H: 水銀だめ, I: 水銀だめ脚 J: 毛細管

したがって

$$dn = \frac{dh[2ah - a(h_L + h_B) - V_f]}{RT} \quad (21)$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dh}{dt} \left[\frac{2ah - a(h_L + h_B) - V_f}{RT} \right] \quad (22)$$

[ ] 内の値は一定の温度では透過セルによって定まる値であり、セル定数 (cell constant) と呼ばれる。(22) 式は透過面積 $A \text{ cm}^2$ 、圧力差 $(P_1 - P_2) \text{ mmHg}$ (P_1 と P_2 は同じ)、1 時間あたり透過して来た気体のモル数 (dh/dt の単位に注意) であるとする、

$$R = \frac{dn}{dt} \times 22415 \times \frac{10000}{A} \times 24 \times \frac{760}{P_1 - P_2}$$

したがって、

$$R = \frac{dh}{dt} \cdot \frac{4.09 \times 10^{12}}{(P_1 - P_2) A} [\text{cell const}] \quad (23)$$

4.2 容積法

この方法は気体透過度が比較的大きい測定試料あるいは高圧側の圧力が 100~150 気圧といった高圧下での透過の測定にも用いられている。容積法による透過ガスの測定は低圧側の全圧が大気圧であり、高圧側の圧力はこれより高い圧力にして測定するため、透過してきた気体により低圧側の体積が増加する速度から、気体透過度、気体透過係数を求める。Fig. 9 に測定装置の概略を、Fig. 10 に特に高圧にて測定する場合の透過セルの構造を示す²⁾。最近では海水の淡水化の研究に使用される逆浸透測定装置の透過セルが普及しているから、これを応用することも容易である。検出器としては低真空法の圧力法によるマノメータのかわりに容積の増加を測定する毛細管を用いる。

[毛細管の校正]

管の内径としては 0.25, 0.5, 1.0 mm が普通用いられている。この内径の校正は重量を正確に測定した水銀滴を入れ、読取り顕微鏡で毛細管中に占める水銀の距離を正確に読む。この区間における毛細管の平均の断面積 a は $a = w/ld$ で求める。ここで d は水銀の測定温度における密度, W は水銀の重量 (g), l は毛細管中の水銀の距離 (cm) である。

測定操作の手順

ASTM D 1434 V 法をもとに手順を以下に述べる。

- 1) 圧力法と同様に測定試料を透過セルに装填する。
- 2) 透過セルの高圧側、低圧側を測定ガスでフラッシュする。この操作のガスの流速は毎分 100cc で 10 分間流す。
- 3) 液体を長い針の注射器を用いて、毛細管の上から

Fig. 9 容積法による気体透過測定装置 (ASTM D 1434 V 法)

A: 透過セル B: 恒温槽 C: ガス供給タンク D: 圧力ゲージ E: 熱交換器 F: ベント・ライン G: 透過ガスベントライン H: オイルトラップ I: ガラス毛细管 J: ガラス毛细管保持具 K: バルブ L: コネクター M: パイプレーター

注意深く入れ、2cm の長さになるようにする。この液体は 4-メチル-2-ペンタノンに適当な染料たとえば Victoria Blue Base を混ぜたものである。この液体の蒸気圧は 23°C で 7mmHg であり、やや粘稠であるため、毛细管が細い場合は液体の移動は極めて遅いので平衡に達するのに適当な時間が必要である。

- 4) 所定の圧力を高圧側に加え、ガスもれを調べる。
- 5) 時間毎に毛细管の中の液体の上部のレベルの移動量をカセットメータで読み透過曲線を作る。

〔計算式〕

$$R = a \times \frac{B}{(273+t)} \times \frac{273}{76} \times \frac{10000}{A} \times \frac{76}{\Delta p} \times 24 \times \frac{dh}{dt} \quad (24)$$

ここで、 a は毛细管の断面積 (cm^2)、 A は透過面積 (cm^2)、 B は測定中の大気圧 (cmHg)、 Δp は高圧側に供給した気体の分圧差 (cmHg)、 t は測定中の室温 ($^{\circ}\text{C}$)、 dh/dt は単位時間あたりの毛细管の液体の移動量 (cm/hr)

である。

4.3 圧力法による水蒸気共存下での気体透過測定³⁾

水蒸気共存下の気体透過測定は後述する Modern Controls 社の Ox-Tran 100 による等圧法によって、気体は酸素に限定されるが、一般に行われている。しかし、水蒸気存在によって著しく気体透過度が増大するような測定試料の場合には“重ね合わせ法”によって圧力法により気体透過度を測定することができる。これは Fig. 11 に示すように測定試料と水蒸気透過度が小さく気体透過度の大きい膜（たとえばポリエチレン膜）を重ね合わせ、測定試料を水蒸気供給側に置き透過セルに装填する。

この測定の原理は次のごとくである。まず水蒸気の透過係数がかなり異なる膜を二枚重ねた系では水蒸気の濃度分布は Fig. 11 で示される。圧力法において、水蒸気を所定の圧力、高圧側に導入し、定常状態の透過が生じているとすると、測定試料とポリエチレン膜の水蒸気圧は次式で計算できる。単位面積、単位時間あたり

Fig. 10 容積法による超高压用気体透過セル

A：気体導入口，B：ゴム O-リング，C：測定試料，D：口紙，E：多孔質ステンレス鋼，F：ガラス毛細管，G：気体排出口，H：液滴

の水蒸気の透過量 q は、

$$q = \frac{P_{w1}(p_1 - p_2)}{l_1} = \frac{P_{w2}(p_2 - p_3)}{l_2} \quad (25)$$

ここで、 P_{w1} 、 P_{w2} はそれぞれ測定試料，ポリエチレン膜の水蒸気の透過係数， l_1 、 l_2 はそれぞれの厚さである。 $P_3=0$ であるから、(25) 式より、

$$p_2 = \frac{P_{w1} l_2}{P_{w2} l_1 + P_{w1} l_2} \times p_1 \quad (26)$$

今簡単な系として、2種の膜厚が等しいとし、 $P_{w1}=100$ 、 $P_{w2}=1$ 、水蒸気圧 p_1 、 p_2 のかわりに相対湿度を用い、高压側に飽和水蒸気圧を加えると、(26) 式より

$$p_2(\%) = \frac{100}{100+1} \times 100(\%) = 99(\%)$$

Fig. 11 重ね合せ法による水蒸気共存下での気体透過

測定試料とポリエチレンの界面は99%の湿度となり、測定試料はほぼ100%の相対湿度と平衡状態になっている。この状態で、測定しようとする気体を導入し、前述のごとく透過実験を行う。得られた二層全体の見かけの透過係数 P と重ね合わせ膜のそれぞれ透過係数 p_1 、 p_2 と膜厚 l_1 、 l_2 の間には次の関係が容易に導かれる。

$$\frac{L}{P} = \frac{l_1}{P_1} + \frac{l_2}{P_2} + \dots \quad (27)$$

ここで、 L は $l_1 + l_2$ である。

$$P_1 = \frac{l_1 p_2 P}{L p_2 + l_2 P} \quad (28)$$

水蒸気共存の気体透過係数を知ることができる。

5. 等圧法による測定

5.1 熱電導度検出器を用いる方法

高感度の熱電導度検出器の開発により、透過ガスの検出にこれを用いることができる。Fig. 12 に示すような測定試料が保持されている透過セルの高压側に測定ガスを流し、低压側にキャリアガスを流す。キャリアガスは測定ガスとの組合せでヘリウムなどの各種の気体を用いられる。記録計に現われる時間対電圧の曲線は微分型の透過曲線となる。この方法では各種の測定ガスに対して検出感度を求めておく必要がある。

透過度 R は次式で計算される。

$$R = a \cdot b \cdot c \cdot \frac{10000}{A} \times \frac{76}{p_1} \times 24 \times 60 \times 60 \quad (29)$$

[cm³(STP)/m²・24hr・atm]

ここで a は定常状態のシグナル (mV)， b は低压側の

Fig. 12 熱伝導度検出器を用いた気体透過率測定装置

A：測定ガス，B：バルブ，C：流量計，D：三方バルブ，E：測定試料，F：透過セル，G：検出器，H：記録計，I：バイパス，J：流量調節器，K：キャリアガス

Fig. 13 等圧法による気体透過セル及び透過ガスをガスクロマトグラフに送る系統図

1：5cm³ 2：計量管キャリアガス導入口 3：ベント 4：コック切換モーター 5：プログラマー 6：電磁弁 7：ガスクロマトグラフ分析器 8：供給ガス出入口 9：多孔性ステンレス支持板 10：測定試料

キャリアガスの流速 (cm³/sec)， c は測定ガスに対する検出器の感度 (cm³(STP)/mV)， A は透過面積， p_1 は高濃度側の測定ガスの圧力 (cmHg) である。

5.2 ガスクロマトグラフを用いる方法

Fig. 13 に透過セルおよびガスクロマトグラフに透過した気体をキャリアガスと共に送り込む部分を示す。電磁バルブ、コック切換モーター、プログラミングタイマーの連動で、計量管のループに蓄えた後、ガスクロマトグラフに輸送する。注意すべき点は膜を透過した混合気体を分析器へ送り込むときのキャリアガスの流量の影響である。すなわちキャリアガスの流量が少ないと膜を透過した成分がキャリアガスによって完全に運ばれず結果的

Fig. 14 透過ガス導入後ガスクロマトグラフに示される吸収ピークの変化

に小さな透過度が求まることになる。一方キャリアガスの流量が多すぎると系内が加圧状態となり、透過した気体を含んだキャリアガスでベントから逃げることになる。この場合も小さな透過度が求まることになる。測定ガスを膜に供給すると同時にキャリアガスを透過側に流すと Fig. 14 に示すようなピークの変化が見られる。このピークの高さが一定となったときが定常状態である。

透過度 R は次式により計算される。

$$R = a \cdot b \cdot c \cdot V \times \frac{10000}{A} \times \frac{76}{p_1} \times 24 \times 60 \times 60 \quad (30)$$

[cm³(STP)/m²・24hr・atm]

ここで a は定常状態のピークの高さまたは面積 (目盛数)， b はキャリアガスの流速 (cm³/sec)， c は計量管 V cm³ あたり記録計の 1 目盛が示す測定気体の体積 (cm³(STP)/division・cm³)， V は計量管の体積 (cm³) である。

5.3 酸素電極を用いる方法

測定試料である膜を境界として、電極のある側に電解液、外側に酸素を含む水、あるいは直接酸素ガスを接触させ、膜を透過して来た酸素を測定する方法として、つぎの電極反応による電流を測定する方法がある。

陰極面での酸素の還元反応は

陽極での反応は

この反応で示されるように、膜と陰極の密着が良好であれば、電解質中の酸素の拡散速度、電極反応速度は、膜中の酸素の拡散速度に比べて極めて大きいために酸素の膜中の移動が律速段階となる。この条件のもとで、膜に対する酸素の透過係数が測定できる。

これを応用したものに酸素濃度計があり、液中の酸素濃度の測定にかなり以前から用いられていたが、膜の性能評価には測定試料の交換が容易なこと、水で膨潤した機械的強度の弱い膜も測定できるような装置が新しく作られ広く用いられている。Fig. 15 に測定装置の系統図を、Fig. 16 に電極の断面を示す。

Fig. 15 酸素電極法の系統図

J : 電極棒 H : 窒素または酸素導入口
O : 微小電流計 P : 電圧計 Q : バッテリ
R : 記録計

Fig. 16 酸素電極の断面図

A : 陽極, B : 外管, C : 0.5NKCl, D : 絶縁材
料, E : 白金陰極, F : 測定試料, G : 支持板

Fig. 17 水共存下での酸素電極の用い方

J : 電極棒 K : 温度計 L 恒温水槽
M : ガスバブル口 H : 窒素及び酸素導入口

〔測定操作の手順〕

- 1) 保護管に測定試料を装填し、0.5 規定の塩化カリウムの溶液を入れる。
- 2) 電極棒を保護管に挿入し、電流が測定できるよう配線し、分解電圧として $-0.7V$ を陰極に印加する。
- 3) 窒素ガスを満たした容器中に電極を置くか、あるいは測定試料面に窒素ガスを流し、電流計を安定させ、記録計を調整する。
- 4) 酸素分圧の既知の容器中に電極を移し、あるいは酸素ガスを測定試料面に接触させる。

また水共存下で酸素透過度を測定するには、電極棒を Fig. 17 に示すごとくに固定し、まず水に窒素ガスを注いで電流値が事実上 0 を示すようにし、ついで窒素ガスのかわりに酸素ガスを導入する。また拡散係数を求める場合は、あらかじめ酸素ガスで飽和した水を一気に注ぎ、直ちに酸素ガスをバブルする。

- 5) 平衡電流を微小電流計で読取るか、記録計に電流を記録させ、透過の微分曲線を得る。

装置は市販されているが試作する場合は、長さ約 15 cm の銀製パイプの一端に絶縁材を介して直径 5mm, 高さ 5mm 程度の円柱状の白金を固定し、これをステンレススチール製の外管に挿入する。測定試料の着脱の容易さと、電解液のもれを防ぐシールに、真空技術で用いられているコンプレッションシールを利用する。電流計には $10^{-6} \sim 1$ アンペアの電流が測定できる無抵抗電流計を用いる。

〔計算式〕

- 1) 定常電流より透過係数の計算式

Fig. 18 酸素電極を用いたときの透過曲線

酸素分圧の段階的な変化に対して酸素電極が示す非定常電流 i_t は次式で示される。

$$i_t = N \cdot F \cdot A \cdot D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (31)$$

ここで、 N は反応に関与する電子数で酸素の場合 4, F はファラデー定数 (96500 クーロン/22400), A は陰極面積 (cm^2), i_t は非定常電流 (μA), C は膜中の酸素濃度 (g/cm^3) である。(31) 式の $D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)$ は式 (12) を解いたと同じ条件で解くことができ、全く同様の経過で、 $t = \infty$ の電流を i_∞ (定常電流) とすると、

$$i_\infty = N \cdot F \cdot A \cdot D \frac{C_1}{l} \quad (32)$$

$$= N \cdot F \cdot A \cdot P \frac{P_1}{l} \quad (33)$$

したがって、透過係数 P は

$$P = \frac{i_\infty \cdot l}{N \cdot F \cdot A \cdot P_1} \quad (34)$$

測定例として、厚さ $4.2 \times 10^{-3} \text{ cm}$, のポリプロピレン膜の酸素透過実験で、酸素圧 76.0 cmHg, 面積 0.196 cm^2 陰極を用いた時平衡電流 8.6 μA が得られとすると、

$$P = \frac{(8.6 \times 10^{-6}) (4.2 \times 10^{-3})}{4 \times \frac{96500}{22400} \times 0.196 \times 76.0} = 1.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$

2) 非定常電流より拡散係数の計算

(31) 式の二次微分の部分を (12) 式を解いたと同様に解き、 i_t を $t=0$ より定常電流が得られる時間 t_0 まで積分すると、

Fig. 19 酸素電極を応用した酸素透過度測定装置 Ox-Tran 100 の系統図

A: 窒素導入口 B: 流量計 C: 調湿部
D: 温度調節器 E: 測定試料 F: 切換コック
G: 酸素電極 H: 記録計 I: 酸素導入口

$$\int_0^{t_0} i_t dt = q_\infty = N \cdot F \cdot A \cdot D \frac{C_1}{l} \left(t_0 - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (35)$$

(35) 式に (32) 式を代入すると

$$q_\infty = i_\infty \left(t_0 - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (36)$$

したがって

$$D = \frac{l^2 \cdot t_\infty}{6(i_\infty t_0 - q_\infty)}$$

$(i_\infty \cdot t_0 - q_\infty)$ は Fig. 18 に示した微分曲線の斜線を引いた箇所の面積に等しく、グラフ的にはこの値を求めて D を計算する。

水共存下での酸素透過で注意すべき点は透過係数が 10^{-9} あるいは $10^{-8} [\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ のオーダーにある測定試料の場合、膜の界面に存在する“動かない水の層”が酸素透過に対し影響を及ぼすことである。材料自身の値を求めるにはこの水の層の影響を排除しなければならない。実験的には厚さを異にする測定試料について見かけ上の P を測定し、厚さの逆数に対し P の逆数をプロットし、原点に外挿して P を求めれば良い。

Modern Contrals 社から市販されている Ox-Tran 100 も検出器は酸素電極の一種である。この装置の系統図を Fig. 19 に示す。E は測定試料の膜で I は酸素ガスの導入口であり、C で調湿されて膜上を流れる。A は窒素ガスの導入口で、B は流量計、C で調湿され、透過した酸素ガスを運び、酸素電極 G で検出され、H に記録される。検量線をあらかじめ求めておきこれと対比して透過度を求める。

文 献

- 1) H. A. Daynes: *Proc. Roy. Soc. (London)* **A97**, 286 (1920); R. M. Barrer: *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 628 (1937)
  - 1) S. A. Stern, P. J. Gareis, T. F. Sinclair, P. H. Mohr: *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 2035 (1963)
  - 3) J. V. Schmitz: "Testing of Polymers," vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., (1965), p.410
  - 4) R. A. Pasternak, J. F. Schimscheimer, J. H. Heller: *J. Polymer Sci.*, **A-2**, **8**, 467 (1970)
  - 5) 箕浦憲彦, 浜谷健生, 上恒善彦, 仲川 勤: 製品科学研究所報告, **87**, 47 (1979)
  - 6) 箕浦憲彦, 仲川 勤: 日本化学会誌, **1976**, 1271
  - 7) S. Aiba, M. Ohashi, S. Y. Huang: *Ind. Eng. Chem. (Found)* **7**, 497 (1968)
-