剛直連鎖を含むポリ(スピロ[2.4]ヘプタ-4,6-ジエン)

の無定形構造と気体透過性

(1980年8月14日受理)

林 省 治・梶 山 千 里*・高 柳 素 夫

ポリ(スピロ[2.4]ヘプタ-4,6-ジエン) (PSHD) は 1,2 と 1,4 構造からなるランダム共重合体である。PSHD 分子鎖の剛直性が主鎖結合回りのコンホメーションエネルギーの計算, および PSHD 固体膜の動的粘弾性挙動に基づいて検討された。PSHD の密度は 1,4 構造分率 ($F_{1,4}$) の増加とともに減少し, PSHD の密度は通常の屈曲性高分子の密度よりはるかに低い。 $F_{1,4}$ に依存した PSHD 分子鎖の凝集状態は, X線回折強度分布と形態学的観察に基づいて検討された。疎と密な分子鎖凝集からなる不均質構造は $F_{1,4}$ の増加とともに均質構造へと変化する。気体の透過係数は $F_{1,4}=0.7$ 近傍で極小となる。この結果は分子鎖の充てん率と凝集状態に関する不均質性との相乗効果で説明できる。

1 緒 言

合成高分子膜の気体や液体透過性は膜の自由体積に大きく影響を受ける¹⁾。そこで透過物質の高分子膜に対する溶解, 拡散機構は透過物質の化学的, 物理的性質や膜の高分子鎖の化学構造²⁾, 膜を構成する高分子鎖の凝集状態, あるいは高分子鎖の熱運動特性^{3,4)}によって影響される。石油精製における C_5 留分中のシクロペンタジエンと 1,2-ジクロロエタンを原料として重合されたポリ(スピロ[2.4]ヘプタ-4,6-ジエン) (以下 PSHD と略記する) は, 剛直鎖を剛直な連鎖で結合する共重合体であるため, 共重合組成を合成的に調節することにより, 自由体積分率の調節が可能となる。剛直および剛曲連鎖から構成される PSHD 共重合体の分子鎖凝集状態, および充てん率などの分子レベルでの制御により, PSHD 膜は耐熱性という特性に加えて, 選択透過膜という特異な機能を有する膜としての応用拡大が期待できる。とくに石炭のガス化における高温ガスの分離, CO_2 , O_2 の選択分離による医用高分子膜への応用や NO_x の選択分離による公害分野への適用など PSHD 膜は新規高分子膜として十分期待できるものである。

2 実 験

ポリ(スピロ[2.4]ヘプタ-4,6-ジエン) (PSHD) は, 図1に示すように 1,4 構造と 1,2 構造からなる共重合体である。PSHD は表1に示した開始剤を用いて, カチオン重合により調製した^{5,6)}。

九州大学工学部応用化学科, 812 福岡市東区箱崎

- 1) H. Yasuda, C. E. Lamaze, A. Peterlin, *J. Polym. Sci., A-2*, 9, 1171(1971).
- 2) 山田純男, 仲川 勤, 高分子論文集, 34, 683(1977).
- 3) T. Hanada, A. Takizawa, *Polymer*, 15, 157(1974).
- 4) T. Kajiyama, Y. Nagata, E. Maemura, M. Takayanagi, *Chem. Lett.*, 1979, 679.
- 5) H. Sugimoto, M. Takayanagi, T. Kunitake, *Polym. J.*, 9, 95(1977).

Fig. 1 Chemical structures for poly(spiro[2.4]hepta-4,6-diene)

1,4 構造分率 ($F_{1,4}$) は, 高分解能 NMR 法⁷⁾で決定した。分別沈殿法により分別を行ない, 各分別物の極限粘度数, 分子量分布, および数平均分子量を測定した。極限粘度数は Ubbelohde 型粘度計を用い, 313K でテトラヒドロフラン溶媒を用いて測定した。分子量分布は GPC を用い, 313K でテトラヒドロフラン溶媒を用いて測定した。数平均分子量は, High Speed Membrane Osmometer 502 (Hewlett Packard 社製) を用い, トルエン溶媒を用いて測定した。密度は 303K で浮沈法により評価した。

PSHD の特性解析の結果を表1に, 分別による各フラクションの分子特性を表2にまとめている。1,4 構造と 1,2 構造の種々の組み合わせの二量体を考え, 主鎖結合回りの回転ポテンシャルを計算し, 分子鎖の剛直性の程度を検討した。ポテンシャルエネルギーは, 非結合原子間相互作用が他の相互作用にくらべ非常に大きいことから, (1)式で示す Lennard-Jones 6-12 型ポテンシャル関数を用いて行なった。

$$U_{nb} = F \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

ここで, r_{ij} は, i 番目と j 番目の原子間距離である。また, 反発項, 引力項のパラメーターは, Scheraga ら⁸⁾の値を用いた。

- 6) O. Ohara, C. Aso, T. Kunitake, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 11, 1917(1973).
- 7) T. Kunitake, T. Ochiai, O. Ohara, *ibid.*, 13, 2581(1975).
- 8) F. A. Momany, R. F. McGuire, A. W. Burgess, H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, 79, 2361(1975).

Table 1 Cationic polymerization of SHD and molecular characterization of PSHD

No.	Initiator	Conc. (mmol/l)	Monomer conc. (mol/l)	Solvent	Temp. (K)	Time (min)	Conversion (%)	$F_{1,4}$	Density at 303 K (g/cm ³)
1	(C ₆ H ₅) ₃ CGaCl ₄	0.95	0.25	CH ₂ Cl ₂ -CH ₃ CN	197	30	55	0.31	
2 ^{a)}	BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂	3.0	0.25	CH ₂ Cl ₂	197	15	90	0.42	
3 ^{a)}	SnCl ₄ -TCA ^{b)}	0.25	0.25	CH ₂ Cl ₂	197	10	90	0.38	
4 ^{a)}	(C ₆ H ₅) ₃ CBF ₄	0.13	0.30	CH ₂ Cl ₂ -toluene (50 : 50)	197	10	90	0.70	
5 ^{a)}	(C ₆ H ₅) ₃ CBF ₄	0.07	0.32	CH ₂ Cl ₂ -toluene (30 : 70)	197	10	92	0.84	
6	(C ₆ H ₅) ₃ ClInBr ₄	0.39	0.17	CH ₂ Cl ₂	197	60	51	0.33	1.039
7	(C ₆ H ₅) ₃ ClInBr ₄	0.07	0.24	CH ₂ Cl ₂	218	90	42	0.38	1.040
8	(C ₆ H ₅) ₃ ClInCl ₄	0.25	0.20	CH ₂ Cl ₂	269	12 h	72	0.38	1.049
9	(C ₆ H ₅) ₃ ClInCl ₄	0.25	0.20	CH ₂ Cl ₂ -toluene (30 : 70)	269	12 h	52	0.42	1.060
10	(C ₆ H ₅) ₃ CBF ₄	0.20	0.40	CH ₂ Cl ₂	197	20	48	0.52	1.045
11	(C ₆ H ₅) ₃ CBF ₄	0.50	0.14	CH ₂ Cl ₂ -toluene (15 : 85)	197	10	58	0.67	1.037
12	(C ₆ H ₅) ₃ CBF ₄	0.25	0.17	CH ₂ Cl ₂ -toluene (40 : 60)	197	15	21	0.70	1.035
13	(C ₆ H ₅) ₃ CBF ₄	0.61	0.71	CH ₂ Cl ₂ -toluene (30 : 70)	197	16	88	0.69	1.035
14	(C ₆ H ₅) ₃ CBF ₄	0.12	0.20	CH ₂ Cl ₂ -toluene (25 : 75)	197	60	69	0.72	1.037
15	(C ₆ H ₅) ₃ CBF ₄	0.10	0.30	CH ₂ Cl ₂ -toluene (15 : 85)	197	40	40	0.85	1.035
16	(C ₆ H ₅) ₃ CBF ₄	0.32	0.20	CH ₂ Cl ₂ -toluene (10 : 90)	253	120	99	0.66	

a) Reported by Sugimoto, Takayanagi and Kunitake (ref. 5).

b) Trichloroacetic acid.

Fig. 2 Schematic representation of 1,2 and 1,4 units and combinations of the 1,2 and 1,4 units for potential energy calculation

PSHD 単量体単位の分子構造は、スピロ[2.4]ヘプタ-4,6-ジエンの分子構造⁹⁾、および、シクロペンテンの分子構造¹⁰⁾を参考にして決定した。図2は1,4構造と1,2構造によって考えられるPSHD二量体モデルの12通りの組み合わせである。すべての組み合わせについて、結合軸回りのポテンシャルエネルギーを計算した。ベンゼン溶液から溶媒蒸発法で製膜したPSHD固体膜の動的粘弾性測定を110 Hzで行なった。また、水素、ヘリウム、

9) J. F. Chiang, C. F. Wilcox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2885(1973).10) M. I. Davis, T. W. Muecke, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1104 (1970).

Fig. 3 Potential energy curves for representative combinations of 1,2 and 1,4 units

窒素、酸素、アルゴンの気体透過実験は、285~343 K の温度範囲で高真空圧力法により行なった。加圧側の圧力は10~60 cmHgであった。気体の拡散係数はtime-lag法により評価した。膜表面をイオンエッチングし、一段レプリカ法により電子顕微鏡観察を行なった。

3 結果および考察

3.1 コンホメーションエネルギー計算

1,2構造と1,4構造の種々の組み合わせを考え、これら構造間の主鎖結合の回りに回転させた場合のコンホメーションエネルギー計算を行なった。図3は代表的なポテンシャルエネルギーの計算結果である。(a)はtrans-1,4-1,4の組み合わせのポテンシ

Table 2 Intrinsic viscosity and molecular weight for PSHD fractions^{a)}

Fraction No.	Solvent (benzene-2-propanol) (wt/wt)	Yield (%)	$F_{1,4}$	$[\eta]_{\text{THF}}^{313\text{ K}}$ (m^3/kg) ^{b)}	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_n$
F-101	79 : 21	3.9	0.72	0.168	3.08	...
F-102	78 : 22	5.7	0.77	0.152	2.68	...
F-103	77 : 23	9.3	0.74	0.104	2.16	151000
F-104	76 : 24	9.9	0.73	0.0830	2.16	134000
F-105	75 : 25	3.9	...	0.0778	2.27	109000
F-106	74 : 26	4.6	0.75	0.0577	1.79	79600
F-107	72 : 28	12.1	0.74	0.0457	1.59	65100
F-108	70 : 30	8.7	0.66	0.0320	1.58	35700
F-109	69 : 31	6.6	0.68	0.0263	1.47	31300
F-110	67 : 33	4.9	0.68	0.0235	1.33	25400
F-111	63 : 37	6.7	0.64	0.0191	1.30	20600
F-112	58 : 42	6.0	0.60	0.0150	1.29	...
F-113		7.5	0.65	0.0100	1.42	...

a) Original sample : $[\eta]=0.0571$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=4.05$.

b) $1\text{ m}^3/\text{kg}=10\text{ dl/g}$.

ャルカーブで内部回転角 $\chi=190^\circ$, 260° に極小をもつ。ポテンシャル障壁は、80 および 142 kJ/mol と非常に高く、また、相対的な谷の深さの差は 62 kJ/mol と大きい。したがって、*trans*-1,4-1,4 結合の回転は三員環の立体障害により束縛されていると考えられる。*cis*-1,4-1,4 の組み合わせでは、内部回転角の全範囲にわたって安定に存在することができない。これに対して、(c) の *trans*-1,2 tail-1,2 tail の組み合わせでは、 $\chi_s=70^\circ$, 170° , 300° に極小値が存在し、 $\chi_s=120^\circ$ のポテンシャル障壁は他の組み合わせに比較して低く、また、二つの極小値もほぼ等しい。したがって、内部回転角 $\chi=40^\circ\sim 200^\circ$ の範囲にわたって、主鎖結合の回りである程度回転し、コンホメーションを変化し得ると考えられる。

これらの計算から、1,4 構造からなる連鎖は直線的であり、また、1,2 構造からなる連鎖はその結合角が鋭角的であるために、糸まり状に曲がった球状コンホメーションになるものと推定される。このことは、表 2 に示した分別結果から支持される。すなわち、1,2 構造分率が増すほど重合度が低下し、重合の成長末端が球状内に閉じ込められやすく、分子鎖生長が妨げられるものと考えられる。

3.2 動的粘弾性挙動

図 4 は、1,4 構造分率 ($F_{1,4}$) を変数とした PSHD 固体膜の動的損失正接、 $\tan \delta$ の温度依存性である。 $\tan \delta$ の 0 値を縦軸に沿って移動させて図示してあり、 $\tan \delta$ 曲線の $\tan \delta=0$ の点は、縦軸上に対応する番号の矢印で示してある。490~550 K に α 緩和の $\tan \delta$ 極大が観測される。 $F_{1,4}$ の増加にともなう、 $\tan \delta$ 極大温度は高温側に移行し、ピークの高さは減少する。 α 緩和温度域より低温側では、動的貯蔵弾性率、 E' 値は $F_{1,4}$ にほとんど依存しない。 $\tan \delta$ 極大温度が $F_{1,4}$ の増加にともなう高温側へ移行することは、分子鎖の熱運動性が剛直連鎖の増加により抑えられるためと考えられる。

図 5 は α 緩和強度の $F_{1,4}$ 依存性である。 α 緩和強度は(2)式により¹¹⁾、動的損失弾性率、 E'' の温度依存性から評価した。

Fig. 4 Temperature dependence of $\tan \delta$ for PSHD with various $F_{1,4}$ (110 Hz)

Curves are displaced for clarity along the ordinate, and the numbers on the ordinate indicate the zero-point for the corresponding $\tan \delta$ curves.

$$\Delta E' = \frac{2}{\pi} \frac{H^*}{R} \int_{1/T_1}^{1/T_2} E''_{\text{corr}} d(1/T) \quad (2)$$

ここで、 E''_{corr} は E'' 対 $1/T$ プロットからバックグラウンドを差し引いた値、 H^* は α 緩和の見かけの活性化エネルギーで、360 kJ/mol と報告されている⁵⁾。 R は気体定数である。 H^* はすべての試料に対して同じ値であると仮定した。 α 緩和強度は $F_{1,4}$ の増加にともなう次第に減少し、 $F_{1,4}=1.0$ に補外するとはほぼ 0 になる。この事実は α 緩和過程が 1,2 構造に起因し、1,4 構造は剛直鎖の性格を有するため、熱運動に関与しないことを示唆している。動的粘弾性測定結果、および、コンホメーションエネルギー計算から、PSHD 分子鎖は剛直鎖である 1,4 構造と剛曲鎖である 1,2 構造からなる共重合体であると結論できる。

11) N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", John Wiley and Sons (1967) p.122.

Fig. 5 A plot of relaxation magnitude of the main absorption against $F_{1,4}$ Fig. 6 Temperature dependence of $\tan \delta$ for PSHD in the low temperature range, 1: $F_{1,4}=0.78$, 2: $F_{1,4}=0.30$

図6は、低温域における、 $F_{1,4}=0.78, 0.30$ のPSHD試料の、3.5, 11, 110 Hzでの $\tan \delta$ の温度依存性である。低温域に観測される緩和現象を γ 緩和と名付ける(110 Hzにおいて、 $F_{1,4}=0.78$ の試料で270 Kに、 $F_{1,4}=0.30$ で275 Kに γ ピークが観測される)。 γ 緩和のArrheniusプロットから計算される活性化エネルギーは、 $F_{1,4}=0.78$ の試料で45 kJ/mol、 $F_{1,4}=0.30$ の試料では51 kJ/molである。これらの値は、一般の高分子の局所緩和に対する活性化エネルギー値とはほぼ同程度であり、かつ、主分散温度との関係から、 γ 緩和はPSHDの主鎖の局所緩和と結論してよい。

3.3 密度と分子鎖凝集状態

図7は、PSHD固体膜の密度の $F_{1,4}$ 依存性である。最小二乗法によって求めた直線の式は(3)式で表わされる。

$$\rho^{303K} = 1.063 - 0.034 F_{1,4} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (3)$$

実験範囲内、密度は剛直鎖のフラクション($F_{1,4}$)の増加とともに減少する傾向がある。これは剛直鎖の性格を有する1,4構造が、剛曲で鋭角的な結合をもつ1,2構造によって結合されているため、剛直連鎖の平行配列が妨げられるためであろう。

PSHD分子鎖のように剛直鎖を含む高分子の密度は通常の無定形高分子にくらべて小さいものと予想される。Slonimskii, Kitaigorodskii¹²⁾によると(4)式のように、密度は分子量をその占有体積で割った値に比例する。

Fig. 7 A plot of density (303 K) against $F_{1,4}$

Table 3 Bond angles and volume increments of atomic group

Atom or atomic group	Volume increment ($\text{\AA}^3$)
CH ₂ group of three-membered ring	18.4
Aliphatic carbon atom of three-membered ring	6.34
CH group (aliphatic)	11.1
CH group joined to double-bonded carbon atom	14.9

Fig. 8 A plot of density against $M/\sum_i \Delta V_i$ calculated by Slonimskii's equation¹²⁾

$$\rho = K \frac{M}{N_A \sum_i \Delta V_i} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (4)$$

ここで、 M はくり返し単位あたりの分子量、 N_A はAvogadro数、 $\Delta V_i (\text{\AA}^3)$ はくり返し単位あたりの占有体積である。PSHDに対する ΔV_i の値を表3に示した。 K は充てん係数と呼ばれるものである。

図8はSlonimskiiらによって報告されている密度、 ρ と $M/\sum_i \Delta V_i$ の関係である。Slonimskiiらによると約70種以上のポリマーについて(4)式の関係が成立し、 $K=0.681$ という値を報告している。図8にPSHDの $F_{1,4}=0.85$ の密度の値 $\rho=1.035$

12) G. L. Slonimskii, A. A. Askadskii, A. I. Kitaigorodskii, *Polym. Sci. U. S. S. R.*, 12, 556(1970).

Fig. 9 Electron micrographs of PSHD surface with $F_{1,4}$ of 0.30 and 0.75, ion-etched for (a), (d) 0 min, (b), (e) 5 min and (c), (f) 15 min

をプロットすると、一般の直線関係より下にずれる。PSHDの K の値は0.646という値が得られた。これはSlonimskiiらが報告した通常の屈曲性高分子の充てん係数値よりかなり小さく、PSHDの密度が通常の屈曲性高分子にくらべて小さいことを示している。

3.4 分子鎖凝集状態の不均質性

図9は、 $F_{1,4}=0.30$ と0.75のPSHD膜の表面レプリカ電子顕微鏡写真で、表面は所定時間イオンエッチングを受けている。一般に、分子鎖凝集が疎な領域は、密な領域にくらべてイオンエッチングの影響を受けやすく、試料表面における分子鎖凝集状態はイオンエッチング時間の増加とともにより明確になる。 $F_{1,4}=0.30$ の滑らかで平坦なPSHD膜の表面状態は、イオンエッチングとともに粗くなり、直径20~40 nmの粒状構造が明確に観察されるようになる。

無定形高分子の粒状構造は、ポリスチレン¹³⁾、ポリ(テフタル酸エチレン)¹⁴⁾やポリカルボナート¹⁵⁾などによって報告されている。Frankら¹⁵⁾は、 T_g より少し低い温度で熱処理したポリカルボナートのイオンエッチングした表面に粒状構造を観察し、分子鎖が局所的に平行配列した領域だと述べている。しかし、 $F_{1,4}=0.30$ のPSHDの場合、3.1で述べたように、分子鎖のコンホメーションから考えてそのような分子鎖の平行配列は考えにくい。むしろ、1,2構造分率が多く球状コンホメーションを取りやすい分子鎖が凝集するさい、密な凝集体の周囲を疎な凝集領域が取り囲むように、不均質な分子鎖凝集状態を形成する。他方、 $F_{1,4}=0.75$ の場合には、PSHD膜表面はイオンエッチング時間の増加とともにほとんど変化しないか、または、わずかに小さな粒状構造が観察されるのみである。このようなPSHDの不均質構造の存在は、PSHD膜のX線回折図形からも確かめられる。

Fig. 10 X-ray diffractograms of PSHD with various $F_{1,4}$

図10は、 $F_{1,4}$ を変数としたバックグラウンド、偏光因子補正後の無定形ハローに対応したX線回折強度分布曲線である。PSHDは完全に無定形高分子で結晶領域は存在しない。また、PSHD膜には、特別な分子鎖配向は存在せず、X線回折強度分布は無定形状態の分子鎖間距離の分布状態を示している。 $F_{1,4}$ が小さい試料では多重ハローが観測され、 $F_{1,4}$ の増加とともにX線回折強度極大の多重性は消失し、強度分布は狭くなる。この結果は、 $F_{1,4}$ が小さいほど分子鎖凝集状態は不均質で、分子鎖凝集の密な領域(高角側のピークに対応)と疎な領域(低角側のピークに対応)が共存しており、 $F_{1,4}$ の増加とともに、より均質な分子鎖凝集状態へと変化することを示している。これは前に述べた電子顕微鏡観察とよく対応している。

分子鎖が疎、密に凝集している領域では、自由体積分率が異なり、ガラス転移挙動、あるいは、主分散温度域における分子鎖熱運動状態に差がある。図4の $\tan \delta$ の温度依存性において、低い $F_{1,4}$ のPSHDで多重 α 吸収が出現することは、分子鎖熱運動性に基づく分子鎖凝集特性を表わしており、緩和時間分布の幅広さ、分子環境の不均質性を表わしている。一方、高い $F_{1,4}$ の試料では、均質な分子鎖凝集状態を反映して、 $\tan \delta$ 曲線は狭い温度依存性と単一の極大を示す形となる。

以上、密度、イオンエッチングによるPSHD膜表面の形態学的観察、無定形ハローに対応したX線回折強度分布、あるいは α 緩和域の $\tan \delta$ 曲線の形状の $F_{1,4}$ 依存性に基づいて、つぎのように結論できる。 $F_{1,4}$ の増加に伴って、PSHD分子鎖の平均的な充てん率は低下するとともに、分子鎖凝集は疎、密な領域から構成される不均質構造から、より均質な構造へと変化する。

3.5 PSHD膜の気体透過性

一般に気体透過実験に用いられる高分子膜は、大別して多孔質膜と非多孔質膜に分類される。多孔質膜では、ある径をもった毛細管の集合を考え、毛細管の径、 r と、気体分子の平均自由行程、 λ の比、 r/λ により、 r/λ が1以下のときはKnudsen流れが優勢に起こり、 r/λ が5以上の場合にはPoiseuille流れが優勢に起こる¹⁶⁾。一方、非多孔質膜では通常気体の透過現象は、いわゆる

13) G. S. Y. Yeh, *J. Macromol. Sci.*, **B-6**, 451, 465(1972).

14) G. S. Y. Yeh, P. G. Geil, *ibid.*, **B-1**, 235(1967).

15) W. Frank, H. Goddar, H. A. Stuart, *J. Polym. Sci.*, **B-5**, 711(1967).

Table 4 Characterizations for gas permeation of PSHD membranes

No.	$F_{1,4}$	$P_{H_2} \times 10^9$	$P_{He} \times 10^9$	$P_{O_2} \times 10^{10}$	$P_{Ar} \times 10^{10}$	$P_{N_2} \times 10^{11}$	$D_{N_2} \times 10^8$	$S_{N_2} \times 10^3$	P_{H_2}/P_{N_2}	P_{He}/P_{N_2}	P_{O_2}/P_{N_2}	P_{Ar}/P_{N_2}
		$\left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \right)$					$\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$	$\left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}} \right)$				
1	0.78	3.73	2.86	4.51	2.67	8.13	2.26	3.60	45.9	35.2	5.55	3.28
2	0.75	2.97	2.42	3.60		6.81	1.60	4.26	43.6	35.5	5.29	
3	0.73	2.96	2.40	2.85	1.71	6.18	1.52	4.07	47.9	38.8	4.61	2.77
4	0.68			3.53		6.37					5.54	
5	0.64	2.77	2.09	3.67		6.44	1.65	3.90	43.0	32.5	5.70	
6	0.46		2.52			10.7	3.74	2.86		25.0		
7	0.30	5.82	4.81	6.33	3.47	19.1	4.43	4.31	30.5	25.1	3.31	1.82

Fig. 11 Arrhenius plots of permeability coefficients of various gases for PSHD membranes, (a) : $F_{1,4} = 0.30$, (b) : $F_{1,4} = 0.78$

る溶解拡散理論によって説明され、拡散係数を D 、溶解度係数を S とすると、透過係数 P は、 $P = D \times S$ によって表わされる。これら透過現象の顕著な違いは、透過係数の温度依存性において現われる。

図 11 は、 $F_{1,4} = 0.30$ と 0.78 の PSHD 膜の種々の気体に対する透過係数 P の温度依存性である。両者とも実験範囲内において、Arrhenius 型の式で記述できる事実は、気体の拡散が非多孔質膜の活性拡散¹⁷⁾によって生じていることを示唆している。この活性拡散は、 γ 緩和による分子鎖の局所運動に起因していると考えられる。ガラス転移温度以下の高分子膜に対する気体の収着実験から、メタンや二酸化炭素など高分子との相互作用が大きい気体に対して、二重収着が生じることが報告されている^{18)~20)}。

Michaels ら¹⁸⁾は、無定形のポリ(テレフタル酸エチレン)に対して、ヘリウム、酸素、アルゴンは $0 \sim 1$ atm の範囲内において、Henry の法則が成立するが、二酸化炭素では成立せず Langmuir

Fig. 12 Semilogarithmic plots of solubility diffusion constants for nitrogen gas against $F_{1,4}$ at 298 K

型の収着が生じると報告している。一般に、気体のガラス状高分子への収着過程で Langmuir 型の収着挙動が顕著となるのは、圧力が 1 atm よりかなり高い範囲である。本実験の場合、気体の圧力範囲は 1 atm 以下であり、見かけ上、収着する気体の濃度は圧力に比例すると仮定し、単純な溶解拡散理論に基づいて解析した。

表 4 は、 $F_{1,4}$ の異なる PSHD 膜の気体透過に対する P 、 D_{N_2} 、 S_{N_2} および、窒素の透過係数に対する他の気体の透過係数の比、 P/P_{N_2} をまとめたものである。窒素の溶解度係数は透過係数を拡散係数で除して評価した。

図 12 は 298 K における窒素の拡散係数 (D_{N_2}) および溶解度係数 (S_{N_2}) の $F_{1,4}$ 依存性である。 $F_{1,4}$ の増加にともない D_{N_2} は減少し、 $F_{1,4} = 0.7$ 付近で極小を示す。さらに $F_{1,4}$ が増加すると、 D_{N_2} は増大する傾向を示す。これは、後で述べる気体透過係数の $F_{1,4}$ 依存性と同じ傾向である。測定値に多少のばらつきはあるが、窒素の溶解度係数 (S_{N_2}) は $F_{1,4}$ に対して一定とみなされ、本実験の圧力範囲では、収着機構の差は見いだせなかった。したがって、他の気体に関しても溶解度係数の $F_{1,4}$ 依存性はないと仮定してもよいであろう。

図 13 は 298 K における、水素、ヘリウム、酸素、アルゴンおよび窒素の透過係数の $F_{1,4}$ 依存性である。各気体とも $F_{1,4}$ が約 0.7 近傍で極小を示し、 $F_{1,4}$ 依存性は窒素の拡散係数のそれと同じ傾向である。したがって、PSHD の気体透過性はおもに拡散過程によって支配されていると考えられる。そこで、気体の拡散過

- 16) 仲川 勤, “気体混合物の分離”, 高橋 彰, 滝沢 章, 山下雄也共編, “高分子の構造と分離機能”, 化学同人 (1976) p. 95.
- 17) 仲川 勤, “合成膜の気体の選択性”, 中垣正幸編, “膜学入門”, 喜多見書房 (1978) p. 273.
- 18) A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. A. Barrie, *J. Appl. Phys.*, 34, 1(1963).
- 19) A. H. Chan, D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 1539 (1979).
- 20) V. T. Stannett, W. J. Koros, H. K. Lonsdale, R. W. Baker, *Adv. Polym. Sci.*, 32, 69(1979).

Fig. 13 Semilogarithmic plot of permeability constant for various gases against $F_{1,4}$ at 298 K

程に影響をおよぼす因子として、PSHDの分子鎖熱運動、および特異的な分子鎖凝集状態（分子鎖の充てん性とその均質性）について検討し、拡散係数の $F_{1,4}$ 依存性について考察する。

$F_{1,4}$ の増加にともなう α 緩和温度の上昇（図4）と α 緩和強度の低下（図5）は、気体の拡散性を抑制すると考えられる。それゆえ、 $F_{1,4}$ の増加にともなう透過係数の低下は、分子鎖熱運動性の抑制による拡散性の減少も一因と考えられる。しかし、透過実験を行なった温度範囲（285～343 K）は、PSHDの α 緩和温度（490～550 K）に対応したガラス転移温度よりはるかに低温である。このため、298 Kでは α 緩和に基づく分子鎖熱運動の活発さの程度による気体透過に対する拡散性の違いは、 $F_{1,4}$ が変化してもほとんど差がないと考えられ、 $F_{1,4}=0.3\sim 0.7$ における $F_{1,4}$ の増加にともなうPSHD膜の拡散性の低下を説明できない。

つぎに、密度から評価される平均分子鎖充てん率と透過性の関係について検討する。図7の密度の $F_{1,4}$ 依存性から明らかになるように、 $F_{1,4}$ の増加にともなう密度の減少は平均自由体積分率の減少に対応する。PSHD膜の分子鎖凝集状態が均質で、疎、密な領域が相分離して存在しないと仮定すると、気体の透過係数は平均自由体積分率の増加にともない $F_{1,4}$ とともに増加すべきである。図13に示されているように P の $F_{1,4}$ 依存性は P が極小となる $F_{1,4}$ 値以下の範囲では、上記予測とまったく逆の傾向となる。

以上の結果は、気体の透過性に関して、分子鎖凝集特性のうち分子鎖充てん率以外の因子を考慮する必要があることを示唆している。ここでPSHDの動的粘弾性挙動（図4）、イオンエッチングによる表面状態の形態学的観察（図9）、X線回折強度分布（図10）から結論された分子鎖凝集に関する不均質性を P の $F_{1,4}$ 依存性を説明するため導入してみよう。いま、 $F_{1,4}$ が小さい場合の不均質構造を、密な領域の周囲を疎な連続相が囲んでいるような二相モデルと仮定する。このような物質の膜透過では、できるだけ空孔率の高い領域を選択的に物質が透過する。したがって、密度、すなわち平均自由体積分率が同じでも、膜中に、疎、密な二相領域が存在する不均質膜ほど、均質膜より透過係数が大きいことは明らかである。

分子鎖凝集状態に関し、疎、密な領域の存在する不均質構造は、

Fig. 14 Semilogarithmic plots of ratios of permeability constants for various gases to nitrogen gas against $F_{1,4}$ at 298 K

Fig. 15 Plots of the ratios of permeability constants of (a) hydrogen, (b) helium and (c) oxygen gases to nitrogen gas against permeability constant of nitrogen at 298 K

○ : Rubbery polymers, ● : Glassy polymers
(●) : Poly[oxy(dimethylsilylene)] 10 wt% filler, vulcanized.

$F_{1,4}$ が小さいほど明確であり、 $F_{1,4}$ 値とともに均質構造へと変化していく。密度が変化しないと仮定し、分子鎖凝集状態のみを考慮すると、気体の透過係数は $F_{1,4}$ とともに低下することになる。透過係数の $F_{1,4}$ 依存性に関して、平均自由体積分率と分子鎖凝集状態の不均質性は、相反する傾向にあり、透過係数の極

小は、凝集構造の不均質性と充てん状態の相乗効果により現われるものと考えられる。

図 14 は 298 K における窒素の透過係数, P_{N_2} に対する水素, ヘリウム, アルゴン, 酸素各気体の透過係数比, P/P_{N_2} の $F_{1,4}$ 依存性である。これら気体の P/P_{N_2} は $F_{1,4}$ の増加とともに増加し, 正の直線関係がある。図中の矢印は図 13 の P が極小となる $F_{1,4}$ 値を示しており, この $F_{1,4}$ 値以上でも, 連続的に $P/P_{N_2} \sim F_{1,4}$ の関係が成立していることは注目に値する。一般の高分子膜では P が増加すると選択性は低下するが, PSHD 膜では $F_{1,4} = 0.70$ 以上では, P と P/P_{N_2} は $F_{1,4}$ とともに増加する。

図 15 は 298 K における種々の高分子膜の P/P_{N_2} 対 P_{N_2} プロットである。ゴム状態に属する高分子膜 (白丸) では P/P_{N_2} と P_{N_2} は負の直線関係が成立し, 透過係数が増すほど, 選択性が低下することを示している。他方, ガラス状態に属する高分子膜 (半黒丸) では, P/P_{N_2} と P_{N_2} に関して明確な関係は見いだされない。高分子膜では透過または拡散の活性化エネルギーはガラ

ス転移温度近傍で不連続的に変化し, 透過または拡散機構が分子鎖熱運動変化でいちじるしく変化することを示唆している⁴⁾²¹⁾。 P/P_{N_2} と P_{N_2} の負の直線関係は, ゴム状の高分子膜で気体の高透過性と高選択性を同時に実現することが不可能であることを示している。

高分子膜に関する, この両特性を希望する値まで高めるためには, ガラス状態の高分子膜で実現せざるを得ないことは明確である。 $F_{1,4} = 0.30$ および 0.78 の PSHD 膜に対する $P/P_{N_2} \sim P_{N_2}$ が図 15 に示されている。他のガラス状態の高分子膜と比較していちじるしく高いガラス転移温度を有する PSHD 膜は耐熱性膜としてのみならず, 高透過性と高選択性という機能を有する膜としての期待は大きい。

本研究は旭硝子工業技術奨励会の補助を受けた。

- 21) J. Crank, G. S. Park, "Diffusion in Polymers", Academic Press (1968) p. 58.

Amorphous Structure and Gas Permeation Characteristics of Poly(spiro[2.4]hepta-4,6-diene) Composed of Rigid and Semi-rigid Sequences

Seiji HAYASHI, Tisato KAJIYAMA* and Motowo TAKAYANAGI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Kyushu University; Hakozaki, Higashi-ku,
Fukuoka-shi 812 Japan

The rigidity of the poly(spiro[2.4]hepta-4,6-diene) (PSHD) molecule was investigated by calculations of its conformational energy associated with the main chain and by dynamic viscoelasticity due to the molecular motion in the solid state. The density of PSHD decreases with increasing fraction of the 1,4 unit ($F_{1,4}$) in the random copolymer made of 1,2 and 1,4 units and is considerably smaller than those of typical polymers, when the occupied volume of the repeat unit is considered. The dependence of the aggregation states of the PSHD molecular chains on $F_{1,4}$ was investigated by X-ray diffraction and electron microscopy. The heterogeneous amorphous state composed of densely and loosely packed aggregations becomes more homogeneous with an increase of $F_{1,4}$. Permeability and diffusion coefficients for gases exhibit the minimum in the vicinity of $F_{1,4} = 0.7$. These observations can be explained by the complex combining effects of chain packing and heterogeneity with respect to the aggregation states of the molecular chains.