

有機高分子薄膜材料におけるガス透過挙動解析*

花田 勝敏** 長内 伸一***
菅野 亨**** 小林 正義****

(平成5年9月28日受理)

Analysis of gas permeation behavior in organic polymer membranes*

Katsutoshi HANADA**, Shin-ichi OSANAI***,
Tohru KANNO**** and Masayoshi KOBAYASHI****

Abstract

Permeation behavior of gases (H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , C_2H_4 and C_3H_6) and d-Limonene vapor (an orange juice flavoring) in five polymeric sealant films has been studied at 25~45°C under one atmosphere of pressure. The permeability (P) of the gases is evaluated by the rate of permeation at steady state, and the diffusion coefficient (D) is calculated by the lag time method. It is demonstrated that the permeability and diffusibility of gases relate strongly to the crystallinity of polymer films and the gasses's boiling points, respectively. Thereby, equations evaluating P and D are proposed.

2. 緒 言

近年、省資源、省エネルギー、高経済性、環境浄化などのために新しい膜材料への開発圧力が高く高機能膜の製品化が推進されている。例えば医薬用に使われている酸素富化膜、石油精製排ガスからの H_2 回収、ボイラー排気ガス中からの CO_2 除去膜など極めて多様な分野での試行が行われている。しかし膜機能化設計のために必要な基礎的透過機構が充分明かにされていないのが現状である。例えば有機高分子薄膜の化学構造と気体の透過挙動の相関関係は充分明らかにならず、一般的に用いられる設計法として確立していない。

そこで本研究では、有機高分子薄膜材料として広く一般に流通している5種類のポリエチレン系材料に着目し、その化学構造、特に結晶化度、また透過ガスの物性及び環境条件がガス透過挙動にどのような影響を与えているのか具体的に以下の3点を研究課題とした。

(1) 有機高分子薄膜の化学構造と透過性の関係の評価

有機高分子薄膜のような非多孔質膜では Fig. 1 のように高分子鎖が複雑に絡み合った構造をし

* 日本化学会北海道支部1993年夏期研究発表会にて報告

** 北見工業大学 大学院 化学環境工学専攻

*** タマポリ株式会社

**** 北見工業大学 工学部 化学システム工学科

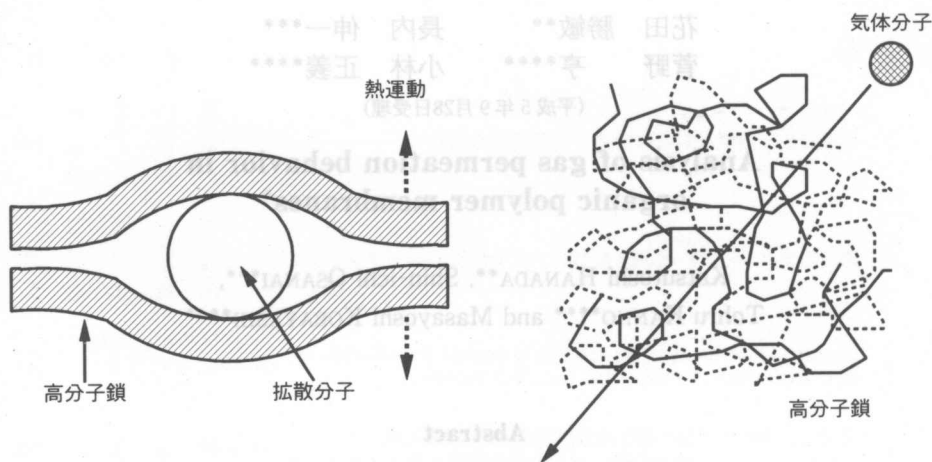


Fig. 1 Gas Permeation through Nonporous Membrane.

ており動的な 2nm 以下の隙間が開いているとされている¹⁾。このような隙間はセラミック多孔質膜のような物理的、静的な孔とは異なり、気体の透過性は高分子鎖の化学構造、熱運動性に大きく影響される。

(2) 気体分子の物性と薄膜中透過性

非多孔質膜における気体の透過係数 P は(1)式に示すように拡散係数 D と溶解度係数 S との積として表現される事が知られている²⁾。各種気体の物性、例えば沸点と D との相関性について検討する。

$$P = D \cdot S \quad (1)$$

(3) 透過係数及び拡散係数評価のための実験式の提出

P 及び D を直接実験により求めるには、例えば流通式隔膜法を用いた場合、 H_2 、 O_2 、 N_2 、においては 4～6 時間、 C_2H_4 、 C_3H_6 、 CO_2 、 d -limonene においては 24 時間の測定時間が必要でありその手順も複雑である。そこで、市販有機高分子薄膜に関して直接測定を行わなくても大略的 P 及び D の値を推算できる実験式の提出を行う。

3. 実験方法

(1) 薄膜材料

有機高分子薄膜材料として広く一般に流通しているポリエチレン系材料の中で、密度の異なる 3 種類のポリエチレン（低密度、鎖状低密度、高密度）と、酢酸ビニル基含有量の異なる 2 種類のエチレン-酢酸ビニル共重合体 (5wt%, 7wt%) を、さらに参照材料としてガスバリア性が極めて高いと報告されているポリアクリロニトリルを用いた。用いたこれらの材料の構造、膜厚及び略称をまとめて Table 1 に示した。

(4) 各種係数の算出法

本研究で用いた非多孔質膜の場合、気体の定常透過速度 Q は、膜とガスとの有効接触面積 A 、膜両側における分圧差 $(p_1 - p_2)$ に比例し、膜厚 L に逆比例する。このときの比例定数である透過係数 P は(2)式より算出した。

$$Q = P \cdot \frac{A \cdot (p_1 - p_2)}{L} \tag{2}$$

また D は、Fig. 2 に示されるように実験で得られた誘導期のある特徴的な積分透過曲線に漸近線を引き、時間軸との切片より得られる拡散遅れ時間 θ から(3)式よりラグタイム法を用いて算出した。

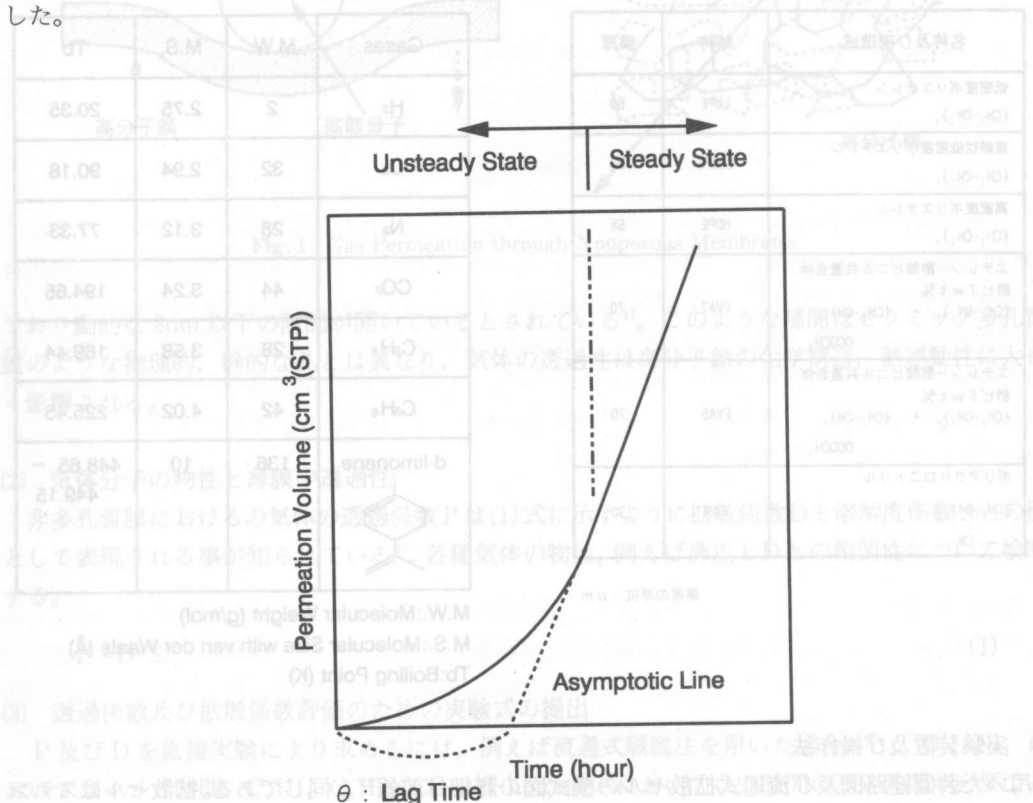


Fig. 2 Lag Time Method

$$D = \frac{L^2}{6 \cdot \theta} \tag{3}$$

溶解度係数 S は(1)式を用いて求めた。

4. 実験結果及び考察

(1) 薄膜の化学構造と気体透過の相関性

用いた薄膜材料はそれぞれ異なる割合で結晶部分と非結晶部分を持っている。この結晶化度を

評価する方法の1つとしてDSC(differential scanning calorimeter)示差走査熱量計により測定した融点(DSCmp)を用いることがある。例えば C_2H_4 で各種温度について測定した結果をFig. 5に示した。ここで同一構造を持つ材料ではDSCmpの値が大きいの程、結晶化度が高い材料であることを示す。結晶化度が高いものほど C_2H_4 のPは低下するという傾向を示し、他のガス成分についても同様の結果が得られた。これらの結果はポリエチレン系薄膜のガス透過は薄膜中の非結晶領域において主として進行していることを示唆している。PANについては H_2 , N_2 , O_2 では極く微量透過が認められたものの、他の成分では実験条件範囲内では認められず極めてガスバリア性が高いことが分かった。

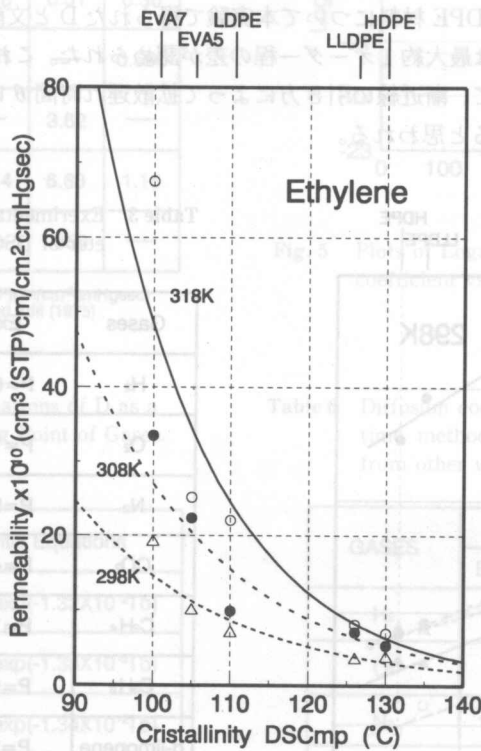


Fig. 3 Plots of Permeation coefficients vs. DSCmp for Ethylene.

(2) 気体の物性と気体透過の相関性

25°Cにおいて得られた実験値を用いて、縦軸に各種ガス成分のPを対数目盛りでとり、横軸にDSCmpをプロットしたものをFig. 4に示した。Pの値は、d-limonene, C_3H_6 , H_2 , CO_2 , C_2H_4 , O_2 , N_2 の順に大きくなり、透過ガスの分子サイズに依存しないことが分かった。特にd-limoneneにおいては6員環を有する比較的大きな分子であるにも関わらずPは他のガス成分に比べて100倍以上大きく、Pの値を支配する因子は溶解度係数Sであることが示唆された。全ガスについてPとDSCmpの間には良い直線関係があり、Pを求めるための実験式が求まり、結果をTable 3にまとめて示した。この式を用いると、各種薄膜材料のDSCmpを測定すればガス透過実験を行う

ことなく透過係数 P を推算できることになる。

Table 4 に LDPE 及び HDPE 材料について本実験で得られた P と文献値¹⁰⁾ とを比較して掲載した。両者の比較から明らかな様に LDPE については文献値との一致が見られたが、HDPE については実験値の方が文献値よりも大きい傾向が見られた。これは実験値と文献値とで使用した膜材料の結晶化度が異なるためと思われる。

(3) 拡散係数 D と気体の物性との相関性

P と共に D についても熱力学的なパラメータで推算できる実験式が得られれば大変便利である。25°C で得られた D の対数値を縦軸に各種ガスの沸点 T_b を横軸にとったものを Fig. 5 に示した。明らかに lnD と T_b とは良い直線関係にあり、材料によらずほぼ同じ勾配を持っていることが分かった。こうして得られた実験式を Table 5 に示した。

また Table 6 に LDPE, HDPE 材料について本実験で得られた D と文献値¹⁰⁾¹⁵⁾ とを比較して示したが、実験値と文献値では最大約 1 オーダー程の差が認められた。これは拡散係数 D を算出する際のラグタイム法において、漸近線の引き方によって拡散遅れ時間 θ に誤差が含まれやすいことや測定法の違いに起因すると思われる。

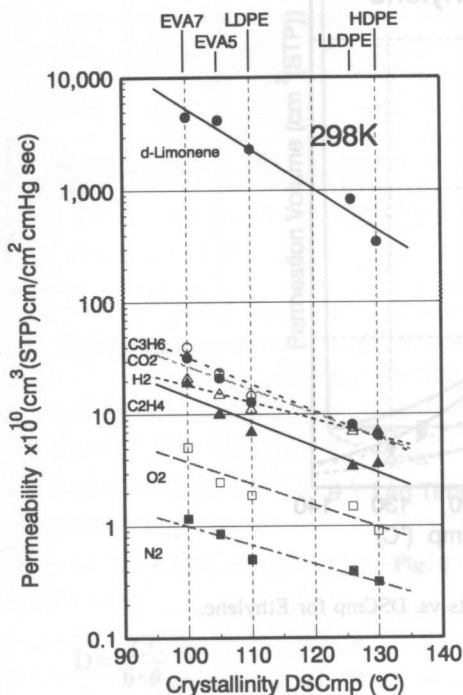


Table 3 Exerimental Equations as a parameter of DSCmp.

Gases	Experimental Equations
H ₂	$P=6.3 \times 10^{-8} \exp(-3.5 \times 10^{-2} T)$
O ₂	$P=1.7 \times 10^{-8} \exp(-3.8 \times 10^{-2} T)$
N ₂	$P=5.2 \times 10^{-9} \exp(-3.8 \times 10^{-2} T)$
CO ₂	$P=4.2 \times 10^{-7} \exp(-5.0 \times 10^{-2} T)$
C ₂ H ₄	$P=1.6 \times 10^{-7} \exp(-4.7 \times 10^{-2} T)$
C ₃ H ₆	$P=9.2 \times 10^{-7} \exp(-5.6 \times 10^{-2} T)$
d-limonene	$P=2.0 \times 10^{-3} \exp(-8.2 \times 10^{-2} T)$

P: Permeation Coefficient (cm³(STP)cm/cm²cmHgsec)
T: DSC melting point (°C)

Fig. 4 Plots of Pemeation coefficients of various gases at 298K vs. DSCmp.

Table 4 Comparison of Permeation coefficient between experimental and other author's ones.

GASES	LDPE		HDPE	
	EXP.	LIT.	EXP.	LIT.
H ₂	11.0	—	7.00	—
O ₂	1.90	2.88	0.90	0.403
N ₂	0.504	0.969	0.318	0.143
CO ₂	12.9	12.6	6.51	0.36
C ₂ H ₆	—	6.81	—	0.590
C ₂ H ₄	6.93	—	3.62	—
C ₃ H ₈	14.7	14.4	6.63	1.15
d-limonene	2320	—	350	—

X10⁻¹⁰ (cm³(STP)cm/cm²cmHgsec)
Polymer Handbook 2nd Edit (1975)

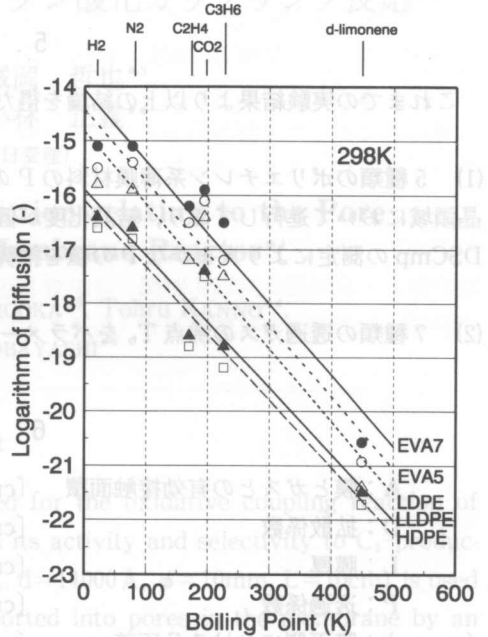


Fig. 5 Plots of Logarithm of Diffusion coefficient vs. Boiling Point.

Table 5 Experimental Equations of D as a function of Boiling Point of Gases.

Membranes	Experimental Equations
EVA7	$D=7.52 \times 10^{-7} \exp(-1.32 \times 10^{-2} T_b)$
EVA5	$D=5.57 \times 10^{-7} \exp(-1.33 \times 10^{-2} T_b)$
LDPE	$D=3.74 \times 10^{-7} \exp(-1.34 \times 10^{-2} T_b)$
LLDPE	$D=1.24 \times 10^{-7} \exp(-1.22 \times 10^{-2} T_b)$
HDPE	$D=1.02 \times 10^{-7} \exp(-1.23 \times 10^{-2} T_b)$

D: Diffusion Coefficient (cm²/sec)
T_b: Boiling Point (K)

Table 6 Diffusion coefficient obtained by lag time method compared with those from other workers.

GASES	LDPE		HDPE	
	EXP.	LIT.	EXP.	LIT.
H ₂	13.3	—	6.30	—
O ₂	—	46	—	17
N ₂	12.0	32	5.04	9.3
CO ₂	7.50	37	2.40	12.4
		40.4		13.7
C ₂ H ₆	—	6.8	—	1.5
C ₂ H ₄	3.33	—	0.700	—
C ₃ H ₈	2.50	5.8	0.467	1.1
d-limonene	0.051	—	0.037	—

X10⁻⁸ (cm²/sec)

Polymer Handbook 2nd edit (1975)
Isobaric Measurement of Gas Permeability of Polymers
H. Yasuda J. Applied Polymer Science
Vol. 14, PP. 2639-2677 (1970)

5. 結 論

これまでの実験結果より以上の結論を得た。

- (1) 5種類のポリエチレン系薄膜材料のPの測定値解析の結果、ガス透過は主として薄膜の非結晶領域において進行しており、結晶化度が低いほどP値が向上した。また結晶化度の尺度を示すDSCmpの測定により大まかなPの値を推算する実験式を提出した。
- (2) 7種類の透過ガスの沸点 T_b をパラメータとして拡散係数Dを求める実験式を提出した。

6. 記号一覧

- A: 膜とガスとの有効接触面積 [cm²]
- D: 拡散係数 [cm²/sec]
- L: 膜厚 [cm]
- P: 透過係数 [cm³(STP)・cm/cm²・cmHg・sec]
- ($p_2 - p_1$): 膜両側における分圧差 [cmHg]
- Q: 定常透過速度 [cm³(STP)/sec]
- S: 溶解度係数 [cm³(STP)/cm³・cmHg]
- T_b : ガスの沸点 [K]
- θ : 拡散遅れ時間 [sec]

参 考 文 献

- 1) 川上雄資: 高分子膜の気体透過機能設計 表面 Vol.28 No.3, P207~220 (1990)
- 2) 東レリサーチセンター: ガス分離技術の新展開 第2刷 東レリサーチセンター 1991 530P.
- 3) S. Osanai, T. Kanno, M. Kobayashi: Dynamic Analysis of the Permeability of d-limonene Vapor in Polymeric Sealant Films. Memory of the K. I. T. Vol.20 No.2 P121~128 March (1989)
- 4) 仲川 勤: 気体分離膜の分離機構 表面 Vol.26 No.7, P499~509 (1988)
- 5) 戸井啓雄: 気体の膜透過を精密に測る 表面 Vol.24 No.1, P25~34 (1986)
- 6) 野中敬正: 高分子膜による選択輸送 表面 vol.29 No.3, P189~199 (1991)
- 7) 原谷賢治: 膜によるガス分離プロセス 膜 Vol.13 No.2, P83~91 (1988)
- 8) 廣瀬卓司: 高分子の化学構造と気体輸送の関係 膜 Vol.16 No.6, P324~334 (1991)
- 9) 中垣正幸: 膜学実験法 喜多見書房 1984 P209~227
- 10) J. Brandup, E. H. Immergut: Polymer Handbook 2nd Edit Willey 1975 III-229~239
- 11) W. J. Moore: 物理化学 第4版第12刷 東京化学同人 1989 P160~161
- 12) 星 猛, 木村尚史, 丹沢 宏: 人口膜 -新しい高機能性膜の創造- 化学同人 1981 P35~42
- 13) 長内伸一: 食品包装用膜材料におけるアロマ成分透過挙動解析, 1993 北見工業大学学位論文
- 14) 藤田伸二: 機能性固体高分子電解質膜の改質とガス透過特性, 1990 北見工業大学学位論文
- 15) H. Yasuda: Isobrotic Measurement of Gas Permeability of Polymers JOURNAL of APPLIED POLYMER SCIENCE VOL.14 PP. 2839-2877 (1970)