

《小特集》

高分子多孔膜の構造形成のシミュレーション

飯 嶋 秀 樹*

ABSTRACT Performance of a membrane will be governed by pore characteristics and supermolecular structure, which are formed through phase separation phenomena of casting solutions, and the phase separation is controlled by the casting conditions. The basic tenet of formation of porous polymeric membrane by phase separation method is particle growth concept. With an aid of computer simulation technique, an attempt was made 1) to clarify a general principle describing the steps of nucleation to the growth of the primary particles, 2) to establish a theory on particle growth from the primary particle to the secondary particle, 3) to develop a theory of pore characteristics of pore size distribution $N(r)$, and 4) to investigate the process of forming membranes structure. According to "local equilibrium hypothesis," when the phase separation of whole system is attained, all the nuclei are defined as the primary particles. Particle simulation by Monte Carlo method reveals that the growth rate of particles is expected to be larger when the phase separation occurs under the conditions of lower concentration of polymer-lean phase and of smaller two phase volume ratio R . Collapse of a hypothetical gel membrane during coagulation process explains well the finding that theoretical $N(r)$ coincides fairly well with that of an actual membrane only when apparent phase volume ratio is employed. Computer experiments on membrane formation by Monte Carlo method can reproduce the morphology of actual membrane.

1. はじめに

高分子多孔膜の分離性能は膜の凝集構造に依存しており、凝集構造はある製膜方法のもとではひとつの構造形成の原理に支配されている。新しい膜を開発するときには性能と製膜条件を単純に比較対応させるだけでなく、構造形成の原理を明確にしたうえで素材高分子の分子構造（1次構造）を変えたり、製膜条件を変えることが望ましい。その際、凝集構造の特性を正確に実測（構造のキャラクタリゼーション）できることが不可欠である。

しかしこれまでは製膜の原理を明らかにすることよりも素材高分子の1次構造を変えたり、製膜条件を変えて作製した膜の性能を比較するということが高分子膜の開発では優先されてきた。膜の分離性能を比較的簡単に精度よく判定できたためである。

これからは膜への要求性能がますます高くなり、よ

り複雑な膜構造の設計が要求される。このようなとき試行錯誤的に製膜して性能をチェックするというやり方は通用しない。高分子膜の複雑な構造が形成される過程をモデル化したり、それによって得られた構造モデルから実際の膜の構造特性を予測したり、膜構造を設計するなどのシミュレーションが必須となる。そのような視点からこれまでも膜構造の計算機シミュレーションがセラミック膜や延伸法で作製された高分子多孔膜^{1),2)}についていくつか行われている。

本稿でははじめに高分子膜の構造について簡単に述べ、ついで著者らが行った相分離法による高分子多孔膜の構造形成と膜構造特性に関する理論と計算機実験を紹介する。

- (1) 相平衡熱力学に基づいた核生成と1次粒子への成長の計算機実験
- (2) 1次粒子から2次粒子への成長過程のモンテカルロシミュレーション
- (3) 2次粒子の網目状構造の構造特性の理論計算
- (4) 六方格子上への粒子のランダム配置による膜構造特性の計算機実験
- (5) 粒子のランダム配置による3元構造モデルにおける孔の存在確率

Simulation of Membrane Formation of Porous Polymeric Membranes Prepared by Phase Separation Method. By *Hideki Iijima* (Fundamental Research Laboratory of Natural and Synthetic Polymers, Asahi Chemical Industry Co., Ltd.).

*旭化成工業(株)高分子科学研究所

2. 高分子膜の構造

高分子膜の分離特性は膜を構成する素材高分子の1次構造のみでなく、より高次の構造と密接に関係する。表1に膜の物性を支配する構造因子とその大きさを示す³⁾。構造因子の次数が高くなるにしたがって対象とする構造のサイズが大きくなる。

1次～3次構造因子に関連する物性は耐熱性、耐薬品性である。これらの構造因子については高分子の固体構造の解析手段が利用できる。

4次構造因子は20 nm～10 μmの凝集構造である。本稿で対象とするのは主としてこの構造が形成される過程とその特性である。膜の4次構造は「横断面」と「縦断面」の2面から見る事ができる。横断面の4次構造は表面および表面から同じ距離にある膜内部の構造であり、縦断面の4次構造は膜の表面から裏面にいたる深さ方向(膜厚方向)の構造である。孔の形(円形、網目状)、孔径(平均孔径、孔径分布、最大孔径)、空孔率(膜中の孔部分の体積分率)などが構造特性の対象となる。この大きさの凝集構造が明瞭に認められる膜を「多孔膜」、そうでないものを「非多孔

膜」と呼ぶことがある。多孔膜の透過速度、選択透過性は主として4次構造因子に支配されている。

「縦断面の構造」が表面～裏面まで変化しない均一な膜は「対称膜」と呼ばれる。表面～裏面にかけて徐々に孔径が変化している膜(「グラジエント構造膜」)あるいは表面付近に小さな孔径を持つ薄い緻密層があるような構造の膜は「非対称膜」と呼ばれる。緻密層はふつう厚さが1 μm以下で、膜の分離性能を発揮する部分なので「活性層」と呼ばれる。活性層を支える下部の構造部は分離性能には寄与しないので「支持層」と呼ばれる。

図1aは平膜の多孔膜の縦断面の電顕写真である。表面～裏面にいたる膜厚方向全体の多孔質性がほぼ同じである。この多孔膜は膜全体が高分子粒子から構成されている。図1bは活性層と支持層を持つ典型的な平膜の逆浸透膜の縦断面である。

図2aは再生セルロース多孔膜の表面の走査型電顕写真である。直径300 nmの粒子が連結して網目状構造を形成している。図2bは逆浸透膜の活性層の縦断面の走査型電顕写真である。直径50 nm以下の粒子が密に積層した構造が観察できる。ここでは示さないが

表1 膜の物性を支配する構造因子と対象とする大きさ³⁾

構造因子	1次因子 (素材高分子の 化学構造)	2次因子 (コンホメー ション)	3次因子 (微細構造)	4次因子 (凝集構造)	5次因子 (膜の形態と 利用形態)	6次因子 (濾過形態)
対象とする 大きさ	0.1～1 nm	1～10 nm	5～10 ³ nm	20～10 ⁴ nm	10 ³ ～10 ⁶ nm	10 ⁴ ～ nm
関連する 物性	耐熱性	耐薬品性(pH, 酸化剤)				
	気体透過	溶解/拡散	表面拡散	自由分子流れ	粘性流れ	粘性流れ
	液体透過	溶解/拡散	分子間相互作用	立体因子	粘性因子	分別因子(目づまり)
構造因子 の内容	- 化学構造 (モノマー, 異種結合, 分枝, 橋かけ) - 分子量, 分子量分布 - 立体規則性 - 共重合体(組成, ブロック, グラフト, 組成分布) - ブレンド組成	- コンホメーション (ヘリックス, ランダムコイル) - 分子鎖配向 - 結晶変態 - 液晶(ネマチック, スメクチック) - 結晶/無定形領域の構造 - 分子熱運動性 - 結晶転移 - 液晶転移 - ガラス転移 - 自由体積	- 配向 - 分子鎖配向 - 結晶面配向 - 結晶サイズ - 結晶化度 - ラメラ厚 - 結晶/無定形領域の分散状態	- 孔形(円形・非円形) - 孔径・孔径分布 - 空孔率 - 厚さ(活性層と支持層) - 均一性(孔形, 孔の配向) - 厚さ方向の組成および孔構造変化 - 対称膜, 非対称膜 - 膜表面のラフネス, 荷電多層膜, 複合膜 - 内部の孔形状 - 液体膜	- 膜の形態 - シート(平面膜) - 円柱(中空系) - 球状(マイクロカプセル) - チューブ状 - スパイラル状 - ブリーツ状	- 濾過方式 - 流動下濾過 - 静置濾過 - 濃度分極 - ゲル化 - ゲル膜 - ケーキ化 - 動的膜 - 目づまり - 汚染 - 表面侵食

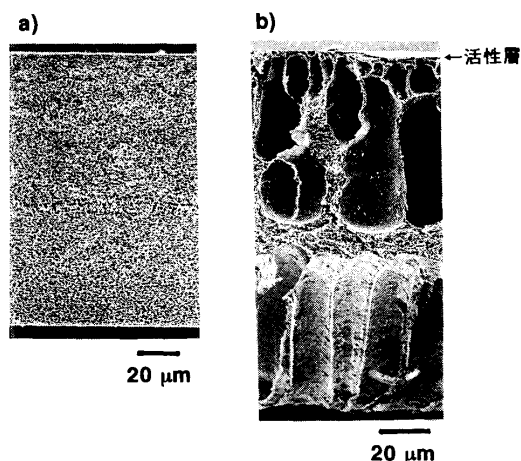


図1 高分子膜の断面構造の走査型電顕写真：a), 対称膜（多孔膜；酢酸セルロース平膜）；b), 非対称膜（逆浸透膜；酢酸セルロース平膜）

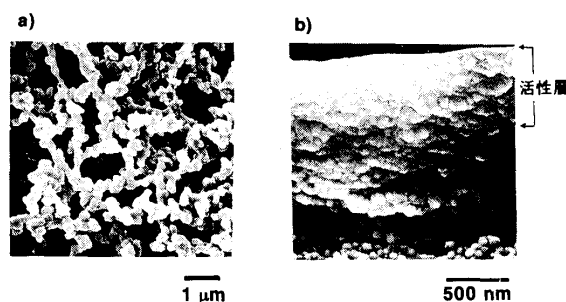


図2 高分子膜に見られる粒子積層構造：a), 多孔膜の表面の走査型電顕写真；再生セルロース平膜；b), 逆浸透膜の活性層の走査型電顕写真；酢酸セルロース平膜；矢印間が活性層

透析用の再生セルロース平膜の表面を原子間力顕微鏡で観察すると、直径100 nm程度の粒子が密に充填されている様子を見ることができる⁴⁾。このように逆浸透膜や限外濾過膜の活性層あるいは透析膜は4次構造因子の大きさ（下限に近い）に相当する高分子粒子から構成されている。粒子が緻密に集合した膜では粒子と粒子の間隙が孔として機能すると考えられる。

5次構造因子は膜の形態（平膜、中空糸、チューブ、スパイラル状）である。6次構造因子は膜と液体との相対的な関係（平行濾過、垂直濾過）や膜面での濃度分極によるゲル層やケーキ層の形成、目詰まりのことである。

3. 相分離法による膜構造形成

高分子膜の代表的な製膜法のひとつに「ソルベント-キャスト法」がある。

高分子溶液をガラス板などの平板に均一な厚さでキャスト（流延）したあと、ガラス板ごと高分子の貧溶媒を含む凝固液中に浸漬させるか、あるいはキャストした高分子溶液から良溶媒を蒸発させるなどの方法で高分子溶液を凝固させる。この製膜法の基本原理は高分子溶液が高分子濃厚相と高分子希薄相の2相に相分離する現象なので、「相分離法」と呼ばれる。

相分離法で製膜された酢酸セルロース多孔膜や再生セルロース多孔膜の構造を走査型電顕で観察すると、多くの膜の骨格は4次構造因子の大きさに相当する高分子粒子で構成された網目状構造である。上出らは透過型電顕で製膜過程中的高分子溶液を観察し、膜を構成している高分子粒子は製膜の過程で成長していることを見いだした^{5)~7)}。そして相分離法による多孔膜の構造形成機構として「粒子成長概念」に基づいた定量性のある理論の構築を試みた⁶⁾。

図3に相分離法における膜構造形成の過程を示す。

高分子濃厚相と高分子希薄相のどちらが分散相となって溶液から分離するかは高分子溶液の高分子初濃度 v_p^0 により決まる。 v_p^0 は相分離した瞬間の高分子溶液の高分子濃度のことである。温度変化を利用して相分離させるのであれば、高分子溶液を相分離させるために高分子溶液に貧溶媒が侵入したり、高分子溶液から良溶媒が侵出するので、一般に相分離法ではキャスト高分子溶液の組成が変化する。したがってキャスト高分子溶液の調製時の高分子濃度 v_p^0 と v_p^0 は異なる。

$v_p^0 < v_p^*$ (v_p^* は臨界点での高分子濃度) のとき、高分子濃厚相が小粒子として高分子希薄相からなる媒体中に分離する。これらの粒子（1次粒子）は融合により一定の大きさの2次粒子に成長したあと、2次粒子が連結してできる空隙が孔となる。（図3b-j）

$v_p^0 > v_p^*$ であれば、高分子希薄相が粒子として分離する。高分子希薄相は比較的粘度の高い高分子濃厚相中でゆっくりと凝集して円形状の孔になる。（図3b'-j'）

この「粒子成長概念」を発展させ、高分子多孔膜の構造が $v_p^0 < v_p^*$ の条件で形成される過程を(1)核生成（図3b）、(2)核から1次粒子の生成（図3c）、(3)1次粒子から2次粒子への成長（図3d-f）、(4)2次粒子の連結と構造圧縮による網目状構造の形成（図3g-j）の4段階に分けて考え、より厳密で一般的な構造形成理論へと展開させた⁸⁾⁻¹¹⁾。

3.1 粒子成長理論

1) 臨界核の生成⁸⁾（図3b）

等温過程で半径 S の核を形成するための活性化エネルギー $\Delta\phi(S)$ は高分子融液からの核生成と同じ形式

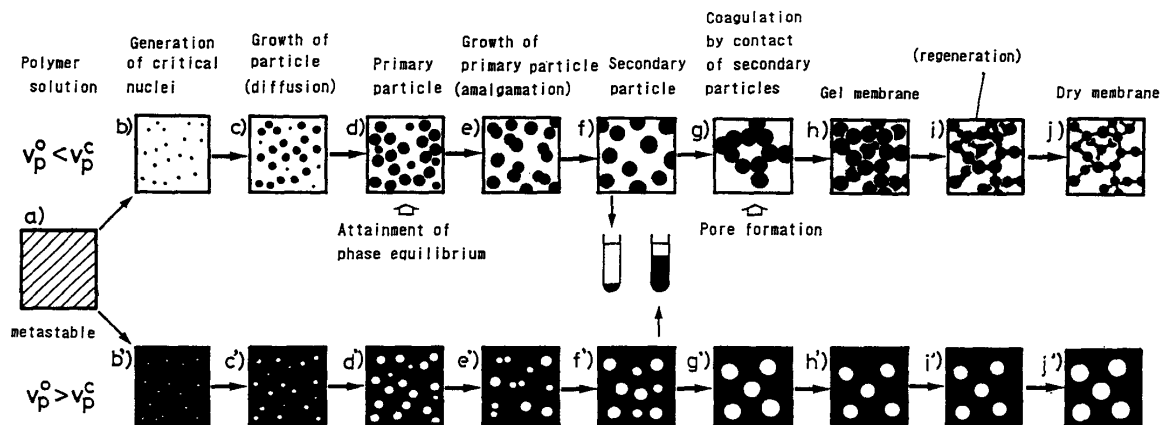


図3 相分離法による高分子多孔膜の構造形成の模式図^{a)}: v_p^0 , 相分離が起こったときの溶液中の高分子の体積分率 v_p^c , 臨界点における高分子の体積分率

で記述できるとすれば, (1)式が成り立つ.

$$\Delta\phi(S) = \frac{4}{3}\pi S^3 \Delta f_v + 4\pi S^2 \sigma \quad (1)$$

ここで Δf_v は単位体積当たりの自由エネルギー変化, σ は高分子濃厚相と高分子希薄相の間の界面自由エネルギーである.

相図の準安定領域内のいろいろな相分離点において臨界核の半径 S_{CN} と臨界核生成のための活性化エネルギー $\Delta\phi_{CN}$ を(2)式, (3)式により計算できる.

$$S_{CN} = -\frac{2\sigma}{\Delta f_v} \quad (2)$$

$$\Delta\phi_{CN} = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta f_v^2} \quad (3)$$

曇点曲線の近傍で生成した臨界核の S_{CN} はスピノーダル曲線近傍で生成した臨界核のそれより大きく, $\Delta\phi_{CN}$ はスピノーダル曲線近傍の方が曇点曲線近傍より小さかった. すなわち核生成はスピノーダル曲線に近いほど起こり易い.

このようにして形成された高分子濃厚相からなる核の周囲には局所的に半径 S_0 の高分子希薄相の球が存在しており, 両相は平衡状態にあると考えられる(「局所平衡」の概念). 高分子希薄相の球の周囲は相分離していない高分子溶液が囲んでいる.

図4に「局所平衡」の概念図を示す. $v_p^0 < v_p^c$ では $v_{p(2)}$, $v_{p(1)}$ と v_p^0 はそれぞれ核, 核の周囲の球, 局所平衡領域の外部にある均一相の高分子濃度である.

2) 核から1次粒子への成長^{a)}(図3b-d)

図5に $v_p^0 < v_p^c$ で相分離したときの核の周囲の高分子濃度の様子を示す. 粒子成長速度 $\partial S_N(t)/\partial t$ は外部の均一相から局所平衡領域への高分子の拡散の方程式

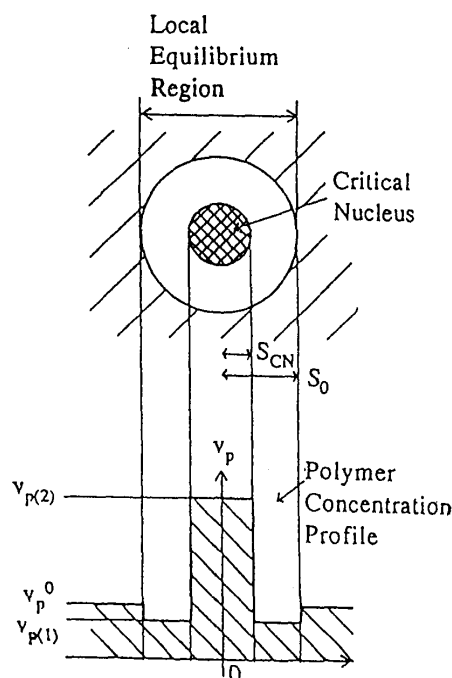


図4 局所平衡領域と臨界核の高分子濃度の状況^{a)}: $v_p^0 < v_p^c$; v_p^0 , 相分離した瞬間の高分子溶液中の高分子体積分率; v_p^c , 臨界点での高分子体積分率; $v_{p(1)}$, 高分子希薄相の高分子体積分率; $v_{p(2)}$, 高分子濃厚相の高分子体積分率; S_{CN} , 臨界核の半径; S_0 , 局所平衡領域の半径

を解いて求める.

$$\frac{\partial S_N(t)}{\partial t} = \frac{1}{v_{p(2)} S_N(t)^2} \int_{S_{CN}}^{S_0(t)} \left(\frac{\partial v_p(S, t)}{\partial t} \right) S^2 dS \quad (4)$$

ここで $S_N(t)$ は時間 t における核の半径, $v_{p(2)}$ は核の高分子体積分率, $S_0(t)$ は時間 t における S_0 , $v_p(S,$

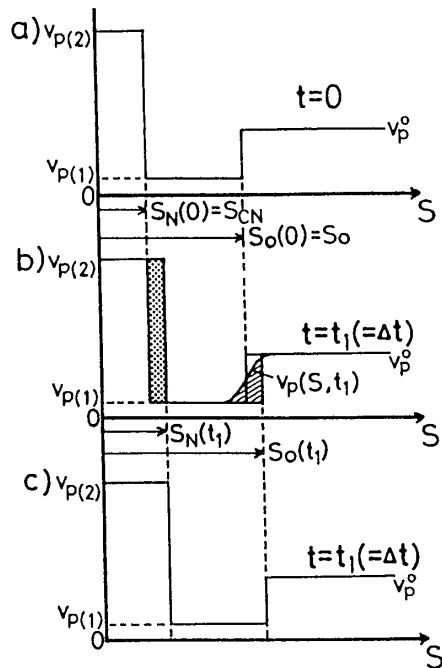


図5 半径 $S_N(t)$ の臨界核と半径 $S_0(t)$ の臨界核の周囲の球における高分子濃度の状況⁸⁾: $v_{p(1)}$, 臨界核の周囲の球の高分子体積分率; $v_{p(2)}$, 核の高分子体積分率; a), 時間 $t=0$; b), 外部均一相からの拡散による核の成長 (斜線部分は外部の均一相からの拡散 $v_p(S, t)$ を示す); c), 時間 $t=t_1$

t) は図5の斜線部分を示す。

時間 t_p で全系の相分離が完了したとき, 存在するすべての核を慣例的に1次粒子と定義する. 臨界核の生成速度と成長粒子を包含する半径 S_0 の球の全体積から時間 t_p と1次粒子の粒径分布が求められる.

3) 1次粒子から2次粒子への成長⁹⁾ (図3d-f)

製膜過程中的の高分子粒子の平均粒径は電顕観察や光散乱法により求めることができる.

図6に動的な光散乱法で求めたセルローズ銅アンモニア溶液 ($w_{\text{Cell}}=0.005$)/アセトン-アンモニア-水溶液 ($w_{\text{Acetone}} : w_{\text{NH}_3} : w_{\text{H}_2\text{O}}=0.30 : 0.005 : 0.695$) 系の相分離における高分子濃厚相粒子の粒子径分布 $N(S)$ の時間変化を示す. ここで w_{Cell} , w_{Acetone} , w_{NH_3} , $w_{\text{H}_2\text{O}}$ はセルローズ, アセトン, アンモニア, 水の重量分率である. この系のセルローズ濃度は製膜に用いられるセルローズ溶液のその1/50~1/100であるが, $N(S)$ は時間とともに S の大きな領域に移動することが判る.

相分離初期の高分子溶液を凍結切断レプリカ法で観察したときに見られる1次粒子の半径 S_1 はおよそ10 nm である⁶⁾. 相分離法で作製された多孔膜の表面に

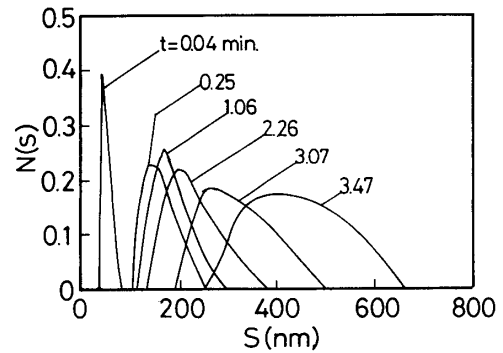


図6 セルローズ銅アンモニア溶液/アセトン-アンモニア-水溶液系の粒子半径分布 $N(S)$ ⁹⁾: 動的な光散乱, 1容のセルローズ銅アンモニア溶液 ($w_{\text{Cell}}=0.005$) と5容のアセトン-アンモニア-水溶液 ($w_{\text{Acetone}} : w_{\text{NH}_3} : w_{\text{H}_2\text{O}}=0.30 : 0.005 : 0.695$) を293.15 K で混合.

存在する2次粒子の平均半径 $\bar{S}$ は製膜の条件により変わるが, 通常, 100 nm 以上である. 膜の構造が形成される過程で1次粒子の大きさは10倍以上に成長している ($\bar{S}/S_1 > 10$).

以上の実験結果をもとに液体中の1次粒子が互いに衝突・融合して成長する過程をモンテカルロ法による計算機シミュレーションで検討した. 粒子の運動速度がエネルギー等分配則あるいはブラウン運動のいずれかに従うと仮定した.

単位体積当たりの全1次粒子数 N_{pp} (number/m³) は相比 R と S_1 から次式で求められる.

$$N_{pp} = \frac{1}{\frac{4}{3} \pi S_1^3 (R+1)} \quad (5)$$

1辺 L' の立方体の仮想空間内に発生させる半径 S_1 の高分子濃厚相の1次粒子の初期値は2000個とした. 1次粒子がその直径に相当する距離を移動するに要する時間, すなわち半径 S_1 の粒子が距離 $2S_1$ 移動するに要する時間 Δt を単位時間とする. 高分子希薄相溶液中を速度 v_1 で移動させ, 任意の2つの粒子 (半径が S_i と S_j) の重心間の距離が2つの粒子の半径の合計より小さくなったとき2つの粒子は衝突して融合し, 新しい大粒子になる. このとき2つの粒子の体積は保存され, 新たに生成される粒子の半径 S は次式で求められるとする.

$$S = (S_i^3 + S_j^3)^{1/3} \quad (6)$$

図7に粒子の衝突 (図7a, b) と融合 (図7c) の様子 (くさびで表示) を2次元の模式図で示す. 図中に $\rightarrow$ で示した粒子は仮想空間の均一性を保つために周期

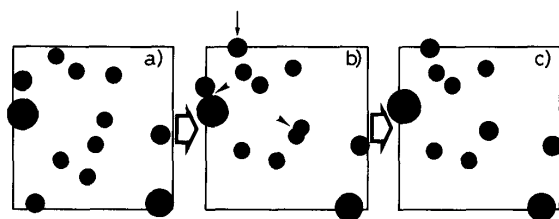


図7 粒子シミュレーションの2次元模式図：→の粒子に周期境界条件が適用されている；くさびは衝突・融合する粒子を示す

境界条件が適用された粒子である。衝突・融合が進んで仮想空間中の粒子数が減少するので、計算の信頼性を維持するために1次粒子の初期粒子数 $N_{pp}L^3$ ($=2000$) の1/8以下になったとき、仮想空間の1辺の長さを2倍にして計算を継続させた。

1次粒子だけが運動する仮定では $\bar{S}/S_1$ は非現実的な小さな値 ($\bar{S}/S_1 < 2$) で平衡に達するので、1次粒子も成長中の粒子もすべてが運動すると仮定した。またエネルギー等分配則を採用した場合はブラウン運動を仮定する場合より粒子成長速度が速く、数分間で $\bar{S}/S_1 > 10$ となるような粒子成長はブラウン運動を仮定するほうが現実的であると言える。

以上の結果を踏まえて、単分散ポリスチレン-シクロヘキサン系における1次粒子の成長過程を検討した。

図8は単分散ポリスチレン-シクロヘキサン系の相図の一部である。実線の共存曲線と波線のスピノードル曲線に挟まれた準安定領域内の●で示した点が計算を行った溶液の組成と温度である。1) 共存曲線上の点 (a_0, b_0, c_0, d_0)、2) 濃厚相・希薄相の組成、相比、温

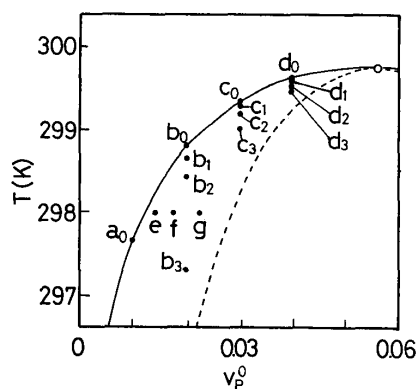


図8 単分散ポリスチレン ($M=3 \times 10^5$)-シクロヘキサン系の相図⁹⁾：実線，共存曲線；破線，スピノードル曲線；○，臨界点；●，計算を行った点

度が異なる場合 ($b_1-b_3, c_1-c_3, d_1-d_3$) と3) 温度一定で濃厚相・希薄相の組成が同じで相比が異なる場合 (e, f, g) について検討した。

代表例として図9に d_1, d_2, d_3 の3点における粒子成長の計算結果を示す。いずれの場合も高分子希薄相の高分子濃度が低く (すなわち、粘度が低く)、相比 R が小さい (1次粒子数が多い) と、成長速度が大きくなった。成長粒子の粒子径分布は時間の経過とともに粒子径の大きな領域へシフトし、分布の幅は広くなる傾向を示した。一定時間を経過すると (この場合は約0.2秒) 分布のピーク位置はほとんど変わらなくなり、平衡粒子径に達したように見えるが、これは観察時間に依存した見かけの平衡状態である。

4) 2次粒子の連結と構造圧縮 (図3f-j)

(1) 孔径分布関数 $N(r)$ ¹⁰⁾

高分子濃厚相の2次粒子 (半径 S_2) と、2次粒子と同じ大きさの仮想的な空隙粒子 (高分子希薄相からなる) を六方格子上にランダムに配置する (図10a；膜の単位層モデル)。x個の空隙粒子の集合が2次粒子 (= 高分子粒子) で完全に周囲を囲まれたものを孔とする (図10b)。この孔を「空隙粒子孔」と呼ぶ。

任意の空隙粒子孔がx個の空隙粒子の集合である確率 $P(x)$ は(7)式で与えられる。

$$P(x) \cong \left(1 - \frac{N_p}{N_T L}\right)^x \left(\frac{N_T L}{N_p} - 1\right)^{-1} \quad \text{for } 1 \leq x \leq N_T L \text{ and } N_p < N_T L \quad (7)$$

ここで N_p は空隙粒子孔の孔数密度、 N_T は単位面積当たりの全粒子数 (2次粒子と空隙粒子の合計)、 L は高分子希薄相の体積分率である。

定長で乾燥させると2次粒子が収縮して孔径は大き

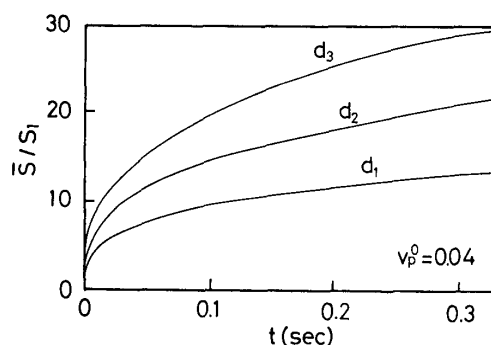


図9 粒子の数平均半径 $\bar{S}$ と時間の関係に及ぼす相比 R と v_p^0 の影響⁹⁾：a), $v_p^0=0.04$ ；curve d_1 , $T=299.61$ K, $R=50$ and $v_{p(1)}=3.92 \times 10^{-2}$ ；curve d_2 , $T=299.58$ K, $R=20$ and $v_{p(1)}=3.79 \times 10^{-2}$ ；curve d_3 , $T=299.53$ K, $R=10$ and $v_{p(1)}=3.62 \times 10^{-2}$

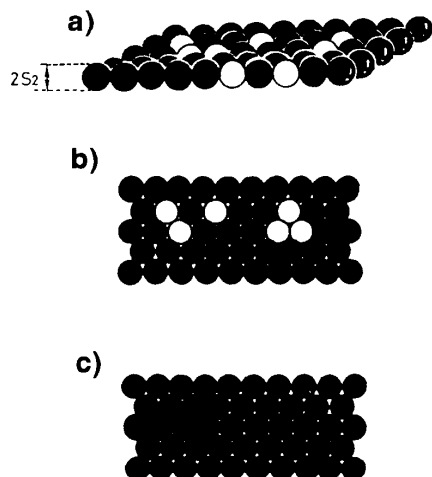


図10 膜構造モデルの模式図¹⁰⁾: ●, 2次粒子; ○, 空隙粒子; S_2 , 粒子半径; a), 単位層; b), 空隙粒子孔; c), 粒子間隙孔

くになると考える。孔を構成する空隙粒子数 x を孔半径 r に変換することにより, $P(x)$ から空隙粒子孔の孔径分布関数 $N_v(r)$ の理論式を導出した。

$$N_v(r) = \frac{2N_p}{S_2} \left(\frac{1}{\bar{x}-1} \right) \left(1 - \frac{1}{\bar{x}} \right) \left[\frac{r}{S_2} \left\{ 1 - \left(\frac{v_{p(2)} d_{PL}}{d_p'} \right)^{1/3} \right\} \right]^2 \times \left[\frac{r}{S_2} - \left\{ 1 - \left(\frac{v_{p(2)} d_{PL}}{d_p'} \right)^{1/3} \right\} \right] \quad \text{for } r \geq \left\{ 2 - \left(\frac{v_{p(2)} d_{PL}}{d_p'} \right)^{1/3} \right\} S_2 \quad (8)$$

ここで

$$\bar{x} = \frac{R}{\pi S_2^2 (R+1) N_p} \quad (9)$$

d_p' は乾燥高分子粒子の密度, d_{PL} は高分子の密度である。

理論計算によれば, 小さな孔径は相比 R と S_2 がともに小さくなる条件で達成できる。

六方格子上的1つの2次粒子の周りにある6個の座席に対する粒子配置の確率を考慮することにより, R と S_2 から N_p を決定した。

セルロース多孔膜が均一な構造で, 膜全体が膜表面に存在する2次粒子と同じ大きさの2次粒子からできており, かつ, 膜表面の電顕写真から求めた空孔率 $Pr(d_4)$ が見かけ密度法で求めた空孔率 $Pr(d_3)$ に等しいと仮定して, S_2 と $Pr(d_3)$, $Pr(d_4)$ の実測値から $N(r)$ と見かけの相比 R_A を求めた。最密充填された2次粒子同士の間隙にできる粒子間隙孔 (図10c) の孔径 (孔径分布 $N_i(r)$) と孔数密度 $N_{P(i)}$ も R_A と S_2 から求められる。

このようにして求めた R_A と S_2 を用いて計算した理論孔径分布は実際の膜について電顕法で求めた孔径分布¹²⁾とよく一致していた。(図11)

構造形成の過程で膜厚方向に構造圧縮 (=膜厚減少) が起こるため, R_A と実際に膜構造が形成されたときの相比 R は一致しない。構造圧縮の度合 ($k' = L_0/L_d$; L_0 , キャスト膜厚; L_d , 乾燥膜厚) の実測値と R_A から実際に膜構造が形成されたときの相比 R を予測することができる。

(2)膜構造モデルによる計算機シミュレーション¹¹⁾

六方格子上へ高分子濃厚相粒子と高分子希薄相粒子を相比で規定された粒子出現確率でモンテカルロ法により分配する。図12に相比 R が1の条件, すなわち高分子濃厚相粒子と高分子希薄相粒子の出現比が1:1の条件で作製した単位層モデルを示す。ここで●は高分子濃厚相粒子 (=2次粒子) である。2次粒子と同じサイズの高分子希薄相粒子 (=空隙粒子) は空白部分を充填しているが, 図では省略してある。2次粒子が連結して囲んでいる空白部分を1つの孔と数え, この孔を空隙粒子孔と呼ぶ。

2次粒子の出現確率が同じ (=相比 R が同じ) 条件で作成した多くの単位層について空隙粒子孔の数を数え上げると, 孔数密度 N_p の膜 (=単位層) が出現する頻度分布関数 $Q(N_p)$ を求めることができる (図13)。これより相比 R に対して空隙粒子孔数密度 N_p

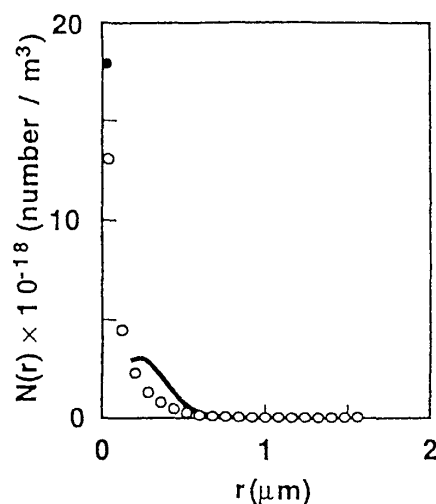


図11 再生セルロース多孔膜の電顕法孔径分布と理論孔径分布の比較¹⁰⁾: ○, 電顕法 $N(r)$; 実線, 理論 $N_v(r)$; ●, $N_i(r)$; N_p , 9.38×10^{11} number/m²; d_{PL} , 1.5×10^3 kg/m³; d_p' , 0.602×10^3 kg/m³; $v_{p(2)}$, 0.397; S_2 , 173.7 nm; R_A , 0.476; 7 wt%の銅アンモニアセルロース溶液を $L_0=500$ mm でキャスト, 25°Cで30 wt%アセトン水溶液中で凝固, 2 wt%硫酸水溶液で再生

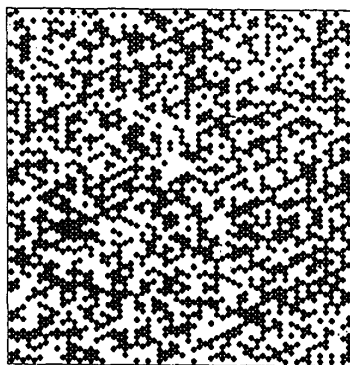


図12 計算機シミュレーションにより作成した単位層上への2次粒子(●)の配置¹¹⁾: 相比 R , 1.0; 空隙粒子は省略して図示

の期待値 $\overline{N_p}$ を決定することができ, x 個の空隙粒子からなる空隙粒子孔の出現確率 $P(x)$ も求めることができる。

図14に相比と空隙粒子孔数密度 N_p ならびに1個の空隙粒子からなる孔の数密度 $N_p(1)$ の関係を示す。 $R < 0.4$ の範囲では理論の N_p は計算機シミュレーションの結果とよく一致しているが, R が増大するにつれて N_p の理論値とシミュレーションの結果が解離した。理論では N_p を決定するとき注目するひとつの2次粒子の周りにおける6個の最隣接座席のみを対象にしておき, 広い範囲の空隙粒子の連結状態を反映できないためである。相比が大きくなると空隙粒子の占有する座席が増え, 空隙粒子同士の連結が頻繁になるので空隙粒子孔の数は減少する。シミュレーションはこの空隙粒子孔数の減少をよく再現している。

N_p と同様に, $P(x)$ も $R < 0.4$ の範囲では理論とシミュレーションはよく一致した。構造圧縮で見かけの相比 R_A が製膜条件での相比 R より小さくなっている

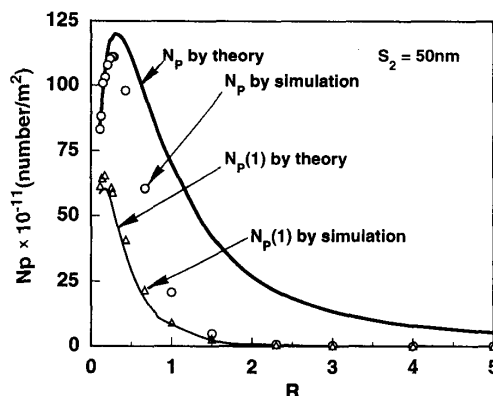


図14 全ての空隙粒子孔の孔数密度 N_p と空隙粒子1個からなる孔の孔数密度 $N_p(1)$ の理論と計算機シミュレーションの比較¹¹⁾: 太実線, 理論 N_p ; 細実線, 理論 $N_p(1)$; ○, シミュレーション N_p ; △, シミュレーション $N_p(1)$; S_2 , 50 nm

ため, この R_A を用いて計算した理論孔径分布 $N(r)$ が実際の膜表面の電顕写真から求めた孔径分布とよく一致していたことに対応している。実際の膜の見かけの相比 R_A は構造圧縮により0.5以下となっているから, R_A はほぼ理論の適用範囲内にある。

3.2 3次元膜構造モデル

六方格子上に半径 S_2 の2次粒子と空隙粒子をランダムに配置した単位層を積層して膜の3次元構造モデル(図15)とすれば, 粒子から構成される均一膜の構造モデルとなる。これを「粒子積層構造モデル」と呼ぶ。モデルの模式図から明らかなように膜内部には3種類の孔が存在すると考えられる。貫通孔(through pore)は膜の表面から裏面に貫通した孔, 半貫通孔(semi-open pore)は表面あるいは裏面のいずれかに開口部を持つ孔, 独立孔(isolated pore)は膜内部に孤立した孔である。

真鍋らは粒子積層構造モデルを考慮して, これら3

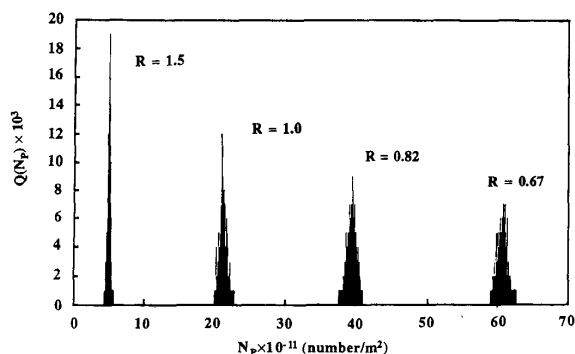


図13 孔数密度 N_p の頻度分布関数 $Q(N_p)$ ¹¹⁾: S_2 , 50 nm; 積算回数, 1000回

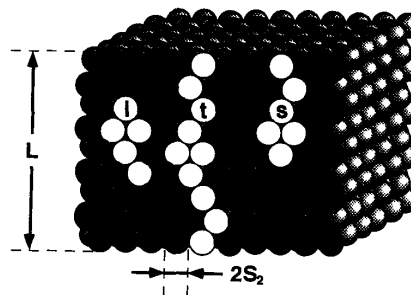


図15 3次元粒子積層構造モデルの模式図: ●, 2次粒子; ○, 空隙粒子; t, 貫通孔; s, 半貫通孔; i, 独立孔; S_2 , 粒子半径; L , 膜厚

種類の孔の膜内での存在確率 P_t , P_s と P_i を近似理論計算により求めた¹³⁾。この近似計算では貫通孔と独立孔の存在確率をそれぞれ別々に求め、残りを半貫通孔としている。

単位層モデルの計算機シミュレーションを拡張して、単位層モデルを多数積層すれば、同じ大きさの粒子から構成される多孔膜の3次元粒子積層構造モデルを空孔率を変えて構築でき、3種類の孔の存在確率を計算することができる¹⁴⁾。

図16に近似計算により求めた3種の孔の存在確率と3次元膜構造モデルでのシミュレーションの結果を示す。シミュレーションと近似理論を比較すると、近似計算では半貫通孔の割合が大きく、貫通孔と独立孔を低く見積もっていたことがわかる。高分子粒子の大きさの分布や空孔率の膜厚方向の変化を考慮した計算機シミュレーションへ発展させれば、さらに多くの高分子膜の構造特性を検討することができる。

4. おわりに

相分離法で作製される高分子膜をはじめ、ほとんどの高分子膜は単純な円筒状の貫通孔を持たない。しかしその4次構造の特性を評価するとき、円筒状の貫通孔が存在すると仮定してきた。こうして得られた構造特性が膜の性能と厳密に対応していないのは当然であ

る。これまでは3次元構造体である膜を便宜的に2次元スクリーンフィルターに置き換えて評価してきたと言える。

実際の膜は厚さ方向などに構造特性の分布がある立体的な構造体である。そして膜分離は膜内部に広がった3次元ネットワークである立体的な孔による物理的な物質粒子の捕捉とその孔の表面における素材高分子と物質粒子の相互作用による吸着の2つの働きにより起こる。これからは構造形成の原理をより詳細に明らかにするとともに孔の表面特性も考慮しながら膜を3次元構造体として捉える視点に立った構造キャラクタリゼーション法を確立することが重要になる。これは膜構造をモデル化するための前提である。

これまで述べたように構造形成の原理を明らかにすることにより、膜の3次元構造を素材高分子の2次粒子の集合体として捉え、対称膜の構造を2次粒子の積層構造によりモデル化できた。このモデルは2次粒子の粒径分布や膜の厚さ方向の孔径分布を考慮すればグラジエント構造膜などの非対称膜の3次元モデルへと展開できる。

膜科学が飛躍的な進展を遂げるためのひとつのキーポイントは構造形成・構造モデル・物質透過のシミュレーションが統一的に完成されることであると確信する。

参 考 文 献

- 1) M. N. Pons: Monte Carlo model of microporous plane membranes, *Chem. Eng. J.*, **35**, 201 (1987)
- 2) S. T. Arnold and G. A. Davis: Simulation of the structure of polymer membranes: pore properties and preliminary results for particulate binding, *J. Memb. Sci.*, **70**, 85/100 (1992)
- 3) 上出健二, 真鍋征一: 多孔膜のキャラクタリゼーションと膜分離技術, *織学誌*, **37**, T-361/T-368 (1981)
- 4) 飯嶋秀樹, 上出健二: 高分子膜のキャラクタリゼーションと膜の構造形成機構, *表面*, **32**, 20/27 (1994)
- 5) 上出健二, 真鍋征一, 松井敏彦, 坂本富男, 梶田修二: 高分子論文集, **34**, 205/216 (1977)
- 6) K. Kamide and S. Manabe in "Material Science of Synthetic Membranes," ACS Symposium Series, No. 269, D. R. Lloyd, Ed., American Chemical Society, Washington, D.C., 1985, 197/228
- 7) S. Manabe, Y. Kamata, H. Iijima and K. Kamide: Some Morphological Characteristics of Porous Polymeric Membranes Prepared by "Micro-Phase Separation Method," *Polym. J.*, **19**, 391/404 (1987)
- 8) K. Kamide, H. Iijima and S. Matsuda: Thermodynamics of Formation of Porous Polymeric Membrane by Phase Separation Method I. Nucleation and Growth of Nuclei, *Polymer J.*, **25**, 1113/1131 (1993)
- 9) K. Kamide, H. Iijima and H. Shirataki: Thermodynamics

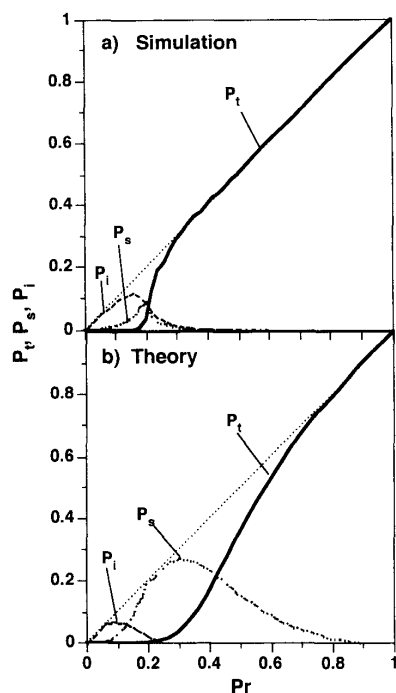


図16 空孔率 P_r と3種の孔の存在確率 P_t , P_s , P_i の関係: a), シミュレーション; b), 理論計算

- of Formation of Porous Polymeric Membrane by Phase Separation Method II. Particle Simulation Approach by Monte Carlo Method and Experimental Observations for the Process of Growth of Primary Particles to Secondary Particles, *Polym. J.*, **26**, 21/31 (1994)
- 10) H. Iijima, S. Matsuda and K. Kamide: Thermodynamics of Formation of Porous Polymeric Membrane by Phase Separation Method III. Pore Formation by Contacting Secondary Particles: Theory and Its Comparison with Experiments, *Polym. J.*, **26**, 439/463 (1994)
 - 11) K. Kamide, H. Iijima and A. Kataoka: Thermodynamics of Formation of Porous Polymeric Membrane by Phase Separation Method IV. Pore Formation by Contacting Secondary Particles: Computer Simulation Experiments, *Polym. J.*, **26**, 623/636 (1994)
 - 12) S. Manabe, Y. Shigemoto and K. Kamide: Determination of Pore Radius Distribution of Porous Polymeric Membranes by Electron Microscopic Method, *Polym. J.*, **17**, 775/785 (1985)
 - 13) S. Manabe, H. Iijima and K. Kamide: Probabilities of Finding Isolated, Semi-Open, and Through Pores in Porous Polymeric Membrane Prepared by Micro-Phase Separation Method, *Polym. J.*, **20**, 307/319 (1988)
 - 14) H. Iijima, A. Kataoka and K. Kamide, *Polym. J.*, to be submitted
-