

細孔径分布測定への DSCの応用(その1)

Pore Size Distribution Measurements
by Differential Scanning Calorimeter

石切山一彦*, 十時 稔*

1. はじめに

図1に示すようなPMMAヒドロゲル中空糸膜は、現在、人工腎臓用途として盛んに利用されているが、膜構造を解析する手段は少ない。例えば、水銀圧入法や電子顕微鏡観察などの乾燥試料を対象とする方法は、①膜素材が疎水性ゲルのために一度乾燥させると構造が破壊される、②構造が微細すぎる、などの理由により適用し難い。一方、含水状態のままで解析する方法も適当なものが見当たらない状態である。ところで我々は、膜中に存在する水の融点が低下する現象をDSCで見だし、これを利用して膜構造を解析する方法を検討中である¹⁻³⁾。そこで本報では、その一部である平均細孔径の求め方について紹介する。

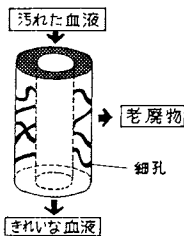


Fig. 1 PMMA hollow fiber.

2. 実験

試料: iso-PMMAとsyn-PMMAを1:2または1:5の混合比でDMSO溶媒に加熱溶解させ、冷却してゲル化(紡糸)した後、水中に浸漬してDMSOから水へと溶媒置換することによってステレオコンプレックスからなるPMMAヒドロゲル中空糸膜を得た。

測定: PMMA中空糸を束ねたまま約5mgを密閉型試料容器に入れ、DSC測定に供した。測定にはPerkin-Elmer製DSC-2型を使い、既存のオンラインデータ処理システム⁴⁾を使って解析した。測定温度範囲は-60℃~室温、走査速度はDSC曲線の走査速度依存性を考慮して25 K/minとした。

3. 結果

図2にPMMAヒドロゲル中空糸のDSC測定結果を示す。冷却-昇温いずれの過程においても、中空部分に存在する通常の水(バルク水、図中のハッチ部分)のほかに、通常の水よりも融点と凝固点がともに低下している水(黒塗り部分)によるピークがみられる。ちなみに、中空部分の水を除去して測定してみると、冷却-昇温いずれの過程においても低温側のピークしか現われない。また、凝結ピークが融解ピークよりも低温側に位置しているのは過冷却現象のためと考えられるので、以後の解析には融解ピークのみを用いることにした。

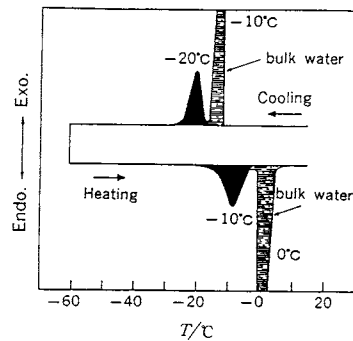


Fig. 2 Typical DSC curves of PMMA hollow fiber membranes.

PMMAヒドロゲル中で融点低下している水の分子運動性が自由水と同じ程度であることは、NMRによる水分子の回転の相関時間 τ_c の測定および比熱容量の測定から確認済である^{1,8)}。したがってこの融点降下は、化学的な束縛効果によるものではなくて、水が膜中に存在する細孔に閉じ込められたためと考えられる。そこで、以下の手続きにしたがって融点降下度から細孔径を求めることにした。

力学的平衡条件を記述するLaplaceの式と熱力学的平衡条件を記述するGibbs-Duhemの式を組合せることによって、融点降下度 ΔT と細孔半径 R の関係式が得られる¹⁾。

$$\Delta T = (2\gamma_{iw} V_m T_0 \cos \theta) / (R \Delta H_m)$$

ここで、 γ_{iw} は水と水の界面エネルギー(0.01 Nm⁻¹)、 V_m は水のモル体積(0.18 dl mol⁻¹)、 T_0 はバルク水の融点(273.15 K)、 θ は接触角(零と仮定)、 ΔH_m はモル融解エンタルピー(6.01 kJ mol⁻¹)を表わす。上式の各パラメータに数値を代入した結果を図3に示す。細孔中の水の融点は細孔半径に逆比例し、細孔半径が100 Å以下になると融点は急激に低下する。この関係を利用すれば、細孔水の融点から細孔半径を算出することができる。実

* (株)東レリサーチセンター 材料物性研究部: 天津市園山3-2-1 〒520

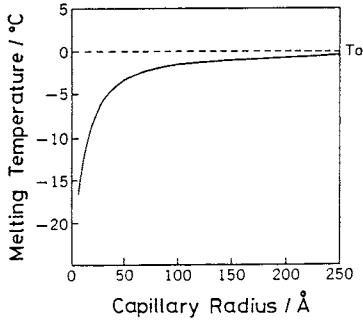


Fig. 3 The relationship between melting temperature and capillary radius.

際のPMMA中の細孔水の融点は、図2の昇温過程における黒塗りのピークのように細孔径分布を反映して幅広く分布しているが、融解ピーク温度 T_p を使うことによって平均細孔径 R_k (厳密には3~4次平均) を求めることができる²⁾。

図4に透水性の異なるPMMA中空糸膜における T_p と水の透過量の関係を示す。 T_p が低下するにつれて透水性が低下する傾向がみられる。これは、孔径が小さいほど透過抵抗が大きくなるために透水性が低下するという流体力学の法則(Hagen-Poiseuilleの法則)に対応している。透水性は細孔数 n_p にも比例するものの、細孔径の4乗に比例するので、定性的には細孔径に大きく依存する結果が得られても不思議ではない。厳密に n_p まで考慮して水力学的に解析すれば、これによっても平均細孔径 R_p を算出することができる。図5は、同一試料について求められた R_p と R_k を比較したものである。両

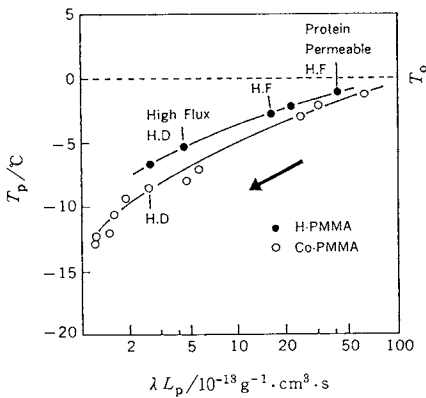


Fig. 4 Melting peak temperature T_p vs. permeability λL_p for PMMA Membranes.

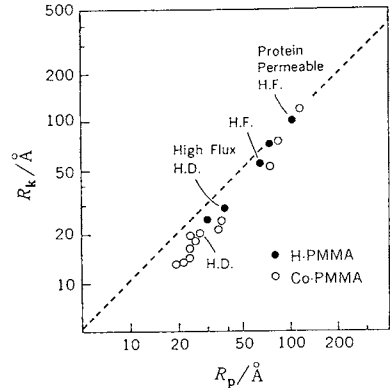


Fig. 5 R_k obtained from DSC analysis vs. R_p from permeability.

者は、それを求める理論的背景は全く異なっているにもかかわらず、よく一致することがわかる。また同図からは、通常透析膜(H.D.)、高除水透析膜(High Flux H.D.)、血液濾過膜(H.F.)、部分蛋白透過膜(Protein Permeable H.F.)の順に細孔径が大きくなっており、各製品とも期待どおりの結果が得られていることも読取れる。

4. おわりに

DSC法の特徴は含水状態のまま100 Å以下の細孔構造を測定できることにある。本報では平均細孔径を問題にしたが、DSC曲線をさらに解析することによって細孔径分布曲線を求めることも可能である。種々の溶質を用いてその透過量から細孔径分布を算出するという通常行なわれている方法は多くの手間がかかるが、DSC法では簡便に求めることができる²⁾。これについても折を見て紹介する予定である。

本報で紹介した手法は現在、PMMAヒドロゲル膜による血液中の老廃物の分離機構の解明のみならず、工程管理や新製品開発にも威力を発揮している。

文 献

- 1) 石切山, 十時, 小林, 武山, 丹沢, 第34回高分子討論会 2645(1985).
- 2) 石切山, 十時, 小林, 武山, 丹沢, 第35回高分子討論会 2090(1986).
- 3) 石切山, 十時, 小林, 武山, 丹沢, 第22回熱測定討論会 148(1986).
- 4) 石切山, 向山, 十時, 第18回熱測定討論会 110(1982).