

氏名	飯嶋 秀樹
生年月日	
本籍	長野県
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博乙第153号
学位授与の日付	平成10年3月25日
学位授与の要件	論文博士(学位規則第4条第2項)
学位授与の題目	Thermodynamics of Formation of Porous Polymeric Membrane by Phase Separation Method and Several Properties of the Membrane (相分離法による高分子多孔膜の形成の熱力学とその膜の2, 3の性質)
論文審査委員	(主査) 石田眞一郎 (副査) 樋渡 保秋, 宮岸 重好, 中本 義章, 清水 宣明

学位論文要旨

ABSTRACT: An attempt was made (1) to establish a more rigorous and generalized theory on the formation of porous polymeric membrane by the phase separation method from view point of particle growth with an aid of computer simulation technique, and (2) to reveal the pore characteristics of the porous membranes by examining the structure model of the membrane, (3) to clarify the mechanism of capturing viruses through use of porous regenerated cellulose membranes, and (4) to examine phenomenological effects of solvent-casting conditions on pore characteristics of the membrane, explaining the effect in terms of the particle growth theory. Based on the particle growth concept proposed previously by Kamide *et al.*, the author proposed the following concepts; which are experimentally and theoretically ascertained to be valid: local phase equilibrium (Chapter 2); simulation of particle grow concept (Chapter 3); lattice theory for pore size distribution, apparent phase volume ratio and contraction of gel layers (Chapter 4); simulation of random particle distribution (Chapter 5); three-dimensional membrane structure (Chapter 6); cavity-vein structure of the membrane, trap and accumulation of viruses in the structure (Chapter 7); circular and noncircular pores (Chapter 8).

高分子膜に関わる研究の多くは高分子膜の製膜条件とろ過性能の相関性を明らかにするものであった。製膜条件を変えることにより膜構造がどのように変化し、その構造変化がろ過特性をどう変えるかという点は系統に検討されていない。製膜条件を変えたとき膜の構造特性・ろ過特性を支配するのは相分離による膜構造の形成機構である。製膜条件の決定、構造形成、構造特性の発現、ろ

過特性の発現の一連の関係のなかで、構造形成の原理と機構を明らかにする意義は大きい。

溶媒-キャスト法は高分子溶液の相分離現象を利用した高分子多孔膜を作製する最も一般的な方法である。平板上にキャストされた高分子溶液を凝固液中に浸漬するか、高分子溶液中の揮発性溶媒を蒸発させるとキャスト溶液は2相分離する。高分子濃厚相部分のみを連続相として取り出して膜構造を形成させ、除去された高分子希薄相部分が孔になる。この方法（相分離法）で作製された高分子膜には高分子粒子から成る網目状の骨格を持つもの（非円形孔）とほぼ円形の孔を持つものがある。

本研究では相分離法により高分子粒子から構成された非円形孔をもつ高分子多孔膜の構造が形成される一連の過程を Figure 1 の上段の経路によると考えた。すなわち相分離したときの高分子溶液濃度 ν_0 が臨界点における高分子濃度 ν_c より小さなとき、高分子濃厚相が核として発生し、1次粒子を経て2次粒子へと成長し、2次粒子が連結した網目状構造を形成する。これらの一連の過程を理論と実験により系統的に明らかにし、その膜の構造特性と過特性との関わりを調べることを目的とした。以下の4項目の検討を行った：

- (1) 相分離法による高分子多孔膜の形成に関して計算機実験を併用して粒子成長概念に基づいた精度の高い、一般的な理論を確立する、
- (2) 高分子粒子と仮想的な空隙粒子からなる2次元あるいは3次元の膜構造モデルと実際の膜構造を比較し、構造モデルを検討することにより高分子多孔膜の孔特性を明らかにする、
- (3) 再生セルロース多孔膜の孔構造を明らかにして、この膜によるウイルス捕捉機構を膜構造の観点から説明する、
- (4) 再生セルロース多孔膜の孔特性に及ぼす溶媒-キャスト条件の影響を検討し、粒子成長理論に基づいてそれらの現象論的な影響を説明する。

(1) 核発生から核の1次粒子への成長の段階 (Figure 1, step b~d) の一般原理について多成分高分子-溶媒系の相平衡の熱力学の視点から検討した。相図上の準安定領域内の各点の自由エネルギー変化の差 Δf (共存する2相の平均の自由エネルギー変化と相分離前の系全体の自由エネルギー変化との差) と高分子濃厚相 (核) と高分子希薄相 (周辺) 間の界面自由エネルギー差 σ から均一高分子溶液中から臨界核が生成される活性化エネルギー $\Delta\phi_n$ を計算し、臨界核半径 S_n を求めた。曇点曲線近傍ほど S_n と $\Delta\phi_n$ は大きく、曇点曲線近傍ほど核生成は起きにくくなる傾向だった。核が高分子濃厚相からなり、その周囲には高分子希薄相からなる半径 S の殻が存在し、その外側を相分離していないバルク溶液が囲み、核とその周囲の殻との間には相平衡が成立している、すなわち「局所平衡」が成り立っていると考える。さらに核が成長する間も局所平衡を満足すると考える。外部バルク相から局所平衡領域の希薄相の殻へ濃度差に基づく拡散によって高分子が入り込み、それと同時に臨界核が成長し1次粒子が形成されると考え、拡散方程式を解くことにより粒子成長速度を求めた。また核発生速度と粒子成長速度の組み合わせにより、全系の相分離が完了する時間 τ を決定した。全系の相分離が達成される時間 τ は数百 nsec のオーダーであった。(第2章)

1次粒子は粒子同士の衝突により融合し2次粒子へ成長する (Figure 1, step d~f)。1次粒子が

ら2次粒子への成長段階ではモンテカルロ法による粒子シミュレーションを行い、2次粒子の平均半径および粒径分布の時間変化に及ぼす高分子濃度と相比の影響を検討した。粒子シミュレーシ

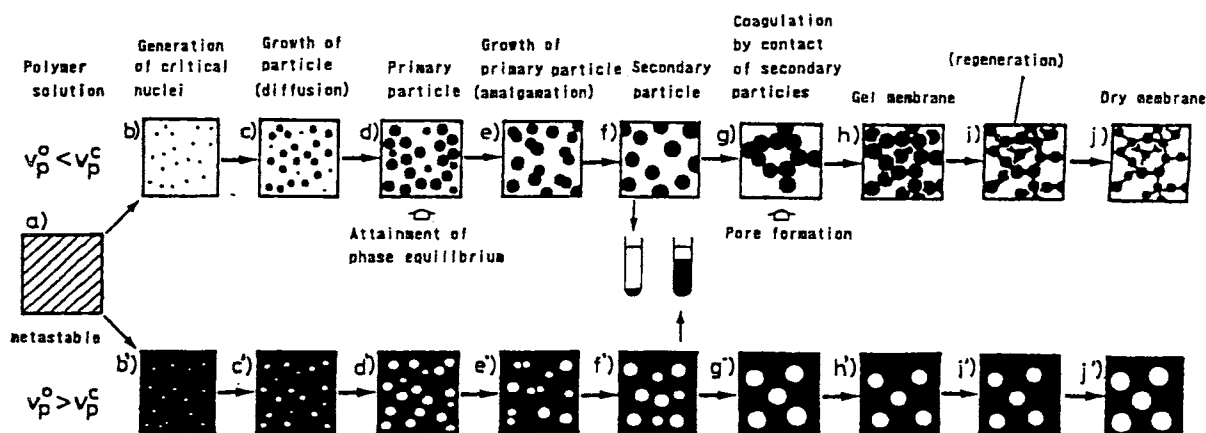


Figure 1. Elementary steps in porous polymeric membrane formation by the micro-phase separation method: v_p^0 , polymer volume fraction of the solution when the phase separation occurs; v_p^c , polymer volume fraction of critical solution point.

ンにおいては高分子濃厚相からなる1次粒子を仮想空間にランダムに発生させ、高分子希薄相中のブラウン運動を仮定して移動速度 v_1 を与えた。高分子希薄相が低濃度で相分離し、相比 $R (=V_0/V_1; V_0, V_1$ はそれぞれ高分子希薄相と濃厚相の体積) が小さいほど、理論的には大きな粒子成長速度が期待できる。すなわち希薄相が低粘度であることが大きな速度を与え、小さな R は衝突頻度を大きくする。銅アンモニアセルローズ溶液/アセトン/アンモニア/水系の粒子成長実験では1次粒子は凝集により成長しており、ある条件下では成長粒子の半径は一定の2次粒子半径 S_2 に次第に近づいた。粒子成長概念は計算機シミュレーションと実際の実験で確かめられた。(第3章)

(2) 高分子濃厚相からなる2次粒子の相互接触により孔構造が形成される段階 (Figure 1, g~j) は2次粒子とそれと同じ大きさを持ち、高分子希薄相からなる仮想的な空隙粒子を六方最密充填格子の上にランダムに配置し、それを積層して得られる3次元多層構造膜モデルで考えた。格子平面上で高分子粒子と空隙粒子がランダム配置したパターンにおいて x 個の空隙粒子が連続して孔を形成する確率 $R(x)$ を相比 R と2次粒子半径 S_2 から求め、孔径分布関数 $N(r)$ を求める理論式を導出した (これを「格子理論」と呼ぶ)。理論式導出の過程において空隙粒子を孔密度 N_f に対応する N_f の箱に分配する確率計算を行う際、すべての箱に少なくとも1個の空隙粒子を分配するよう考慮して理論計算での孔密度 N_f を保証した。さらに高分子粒子数と空隙粒子数の境界条件を考慮して R と S_2 から孔数密度 N_f を決定した。膜の空隙率 Fr から計算される R とその膜の製膜条件と同じ条件の相分離実験から求められる R が一致しない問題はゲル膜の構造圧縮を考慮した見かけ相比 R_a の概念を導入することにより説明された。理論 $N(r)$ は電頭法で求めた実際の再生セルローズ多孔膜の孔径分布とよく一致した。(第4章)

高分子粒子と空隙粒子を六方最密充填格子の上にランダムに分配する計算機シミュレーションによ

り数平均孔密度 $\overline{N_v}$, $P(x)$, 数平均孔半径 $\overline{r_{wa,1}}$ を適当な R と S_2 の組み合わせから求めた。理論計算とミュレーションの結果を比較して理論式孔径分布 $N(r)$ の適用限界について検討したところ、理論 $N(r)$ は $R \leq 0.4$ の領域でシミュレーションと一致し、高い信頼性を示した。凝固過程における構造圧縮が孔特性に及ぼす効果について検討した。見かけの相比 R_0 を考慮すれば計算機実験により実際の膜の孔形状と孔径分布を精度良く再現できた。(第5章)

モンテカルロ法により高分子粒子からなる3次元膜構造モデルを計算機実験で構成し、貫通孔の3次元的形状を明らかにした。さらに空孔率 P_r と3種類の孔、すなわち貫通孔、半貫通孔、独立孔の存在確率(それぞれ P_t, P_s, P_i) を求めた。3次元膜構造モデルとして適用できる構造体の最小サイズは40座席×40座席の単位層を20層積層させたモデルであった。 $P_r < 0.15$ では貫通孔は存在せず、 $0.4 < P_r$ ではほとんどが貫通孔であった。 $0.3 < P_r$ では貫通孔はすべて1つに連結していた。(第6章)

(3) 再生セルロース多孔膜でウイルス粒子の懸濁水溶液をろ過したときのろ過特性を詳細に検討し、この膜の粒子分離特性を明らかにした。ろ液中にウイルス粒子が検出されなくとも、ろ過時間の経過とともに膜中のウイルス粒子分布は下流へ徐々に広がっており、一部のウイルス粒子は膜構造中を非常にゆっくりと移動した。最初のウイルス粒子がろ液中に出現するまでに得られるろ液量(完全にウイルスが除去されたろ液の量)を臨界ろ過量 V_c と定義した。ろ液1滴ごとにウイルス粒子を定量して正確な V_c を求め、 V_c と膜構造、ろ過条件の関係を検討した。実際の膜の電顕観察と計算機シミュレーションの膜構造パターンを比較することにより、再生セルロース多孔膜は「空洞-細管構造」であることがわかった。この多孔膜でウイルスろ過を行い、ろ液中のウイルス活性を精密に定量することによりこの膜で達成される著しく高いウイルスろ過性能は「空洞-細管構造」の細管がひとつのウイルス粒子で閉塞される現象と空洞部に大量のウイルス粒子が集積する現象によることがわかった。 V_c はろ過圧力 ΔP , ろ過原液のウイルス濃度 α に依存した。これは「空洞-細管構造」におけるウイルス捕捉機構で説明された。(第7章)

(4) 銅アンモニアセルロース溶液をアセトン水溶液で凝固させて再生セルロース多孔膜を作製し、膜表面の2次粒子半径 S_2 , 水流速平均孔径 $2r_1$, 見かけ密度法空孔率 $P_r(d_2)$, 乾燥膜厚 L_d と凝固条件との関係を詳細に検討した。凝固液のアセトン濃度 $w_{ac,liq} < 0.3$ であれば、膜は高分子粒子から構成され、非円形孔を持つ。凝固液中のアセトン濃度とよく対応して孔形状が円形から非円形に変化した。系のアンモニア濃度 w_{NH_3} が高ければ高分子粒子は大きくなり、大きなセルロース粒子からなる膜は粒子成長理論の予測のように大きな孔径を持っていた。孔形状の変化は $P_r(d_2)$, $2r_1$ や膜の引っ張り強度 TS の変化とよく一致した。(第8章)

本研究では、局所相平衡(第2章)、粒子成長シミュレーション(第3章)、孔径分布に関する格子理論、見かけ相比(第4章)、2次元ランダム粒子配置膜モデル(第5章)、3次元膜構造モデル(第6章)、空洞-細管構造(第7章)、円形孔・非円形孔(第8章)などの概念と方法を提出した。これにより相分離法による高分子多孔膜の構造形成における核生成、1次粒子から2次粒子への成長、2次粒子の接触による孔形成に至るすべての段階においてその科学的原理と機構を明

らかにし、そのようにして形成された膜の構造特性とろ過特性を相互に関連づけて考察した。

(以上)

学位論文審査結果の要旨

各審査委員が提出論文の審査を行い、さらに平成10年1月16日の口頭発表の後審査会を開催し、協議の結果以下のとおり判定した。

高分子膜は分離材料として工業用に、医療用に広く利用されている。本研究では相分離法により高分子多孔膜が形成される過程を理論と実験により系統的に明らかにし、その膜の構造特性とろ過特性との関係を調べ、以下の結論を得ている。

- (1) 核発生から1次粒子への成長段階を相平衡の熱力学の視点から検討した。すなわち核生成の活性化エネルギーを計算して核半径を求めた。さらに濃度差に基づく拡散によって移動してきた高分子が核を成長させて1次粒子を形成することを知り、拡散方程式より粒子成長速度を求めた。次に粒子同士の衝突による2次粒子への成長をモンテカルロ法を用いて解析し、粒子半径および粒径分布の時間変化におよぼす高分子濃度と相比の影響を明らかにした。
- (2) 三次元多層膜構造モデルを考えて理論孔径分布関数を求め、計算機シミュレーションにより孔密度および孔半径の数平均値を計算し、膜の孔形状と孔径分布を精度良く再現できることを知った。
- (3) 再生セルロース多孔膜でウイルス粒子の懸濁水溶液をろ過したときのろ過特性を詳細に検討し、ろ過時間の経過に伴う膜内のウイルス粒子の分布状況、ウイルス除去に要する液量など、この膜の粒子分離特性を明らかにした。
- (4) 銅アンモニアセルロース溶液をアセトン水溶液で凝固させて再生セルロース多孔膜を作製し、孔径や孔形状と凝固条件との関係を詳細に検討した。

以上のように本論文で得られた高分子多孔膜形成の原理と機構、構造特性とろ過特性に関する成果は、膜の工学的、医学的利用に極めて重要な示唆を与えるものであり、博士（工学）論文に値するものと判定した。