

分析電子顕微鏡システム利用研究成果、その XII

第2材料分析研究室運営委員会*

Research works accomplished by using the electron microscope system: XII

Committee of Materials Analysis Laboratory II

Abstract

Some of the works that have been performed with the electron microscope system during the period of April 2000 to July 2001 are presented. They include: 1) Pore plugging of microfiltration membrane by sub-micron particle, 2) Thermoreversible gelation of ethylene/1-hexene random copolymer and morphology of gel, and 3) AFM observation of calcite surface after reaction with phosphate.

Key-words: microfiltration, thermoreversible gel, calcite

第1章 サブミクロン粒子による精密濾過膜の細孔閉塞

市村重俊¹・山崎晃典²・辻川浩雄¹

¹ 応用化学科、² 応用化学科学部生

1. はじめに

膜分離プロセスの最大の問題は、一般にファウリングと呼ばれている膜性能の劣化現象である。そのため、ファウリングの抑制が可能な濾過技術や膜材料の開発が精力的に行われている。サブミクロン程度の細孔を持つ精密濾過膜は、溶液中からの不要物質の除去と清澄液の回収に広く利用されている。このような多孔性膜のファウリングは、懸濁物質（主に粒子）が細孔を閉塞することで生じると考えられているが、詳細なメカニズムは不明な点が多い。そこで本研究では、細孔閉塞が膜細孔による懸濁粒子の阻止によって生じることに着目し、メカニズムの検討を行った。

2. 実験

粒子懸濁液を一定速度（透過流速： $2.1 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ）で膜面に供給する定速全濾過法を用いて見かけ

の阻止率（ $=1 - \text{透過液濃度} / \text{供給液濃度}$ ）を測定した。膜は孔径 $0.80 \mu\text{m}$ の円筒状の細孔を持つ Nuclepore 膜（Nuclepore 社製）を、粒子懸濁液は濃度 1.0 ppm の単分散ポリスチレン粒子（Polyscience 社製、粒径： $0.20, 0.55 \mu\text{m}$ ）を使用した。なお、懸濁液には $0 - 50 \text{ mM}$ の KCl を添加した。

3. 結果及び考察

3.1 阻止率の経時変化と細孔閉塞

阻止率の時間変化に対する KCl 濃度の影響を図 1-1 および図 1-2 に示す。いずれの粒子の場合も、濾過初期においてほぼ一定の阻止率を示したが、その値は KCl 濃度の上昇とともに増加した。また、KCl 濃度が高い条件では、時間の経過とともに徐々に増加する傾向を示した。

濾過後の膜表面の SEM 写真を図 1-3 に示す。(a) ~ (c) は、KCl 濃度が高くなるとともに細孔内部および細孔入口付近に観察される $0.20 \mu\text{m}$ 粒子が増加する様子を表している。これより、阻止率が細孔閉塞の状態によって変化することが分かる。 $0.55 \mu\text{m}$ 粒子の場合も同様の傾向が見られたが、粒子径に応

* 第2材料分析研究室運営委員会： 委員長：伊熊泰郎、委員：万代敏夫、三井和博、三澤章博、荻田陽一郎、宝川幸司、宇野武彦、笹本忠（2001年9月現在）。

じて細孔閉塞の状態に違いが生じる様子が確認できた (d)。

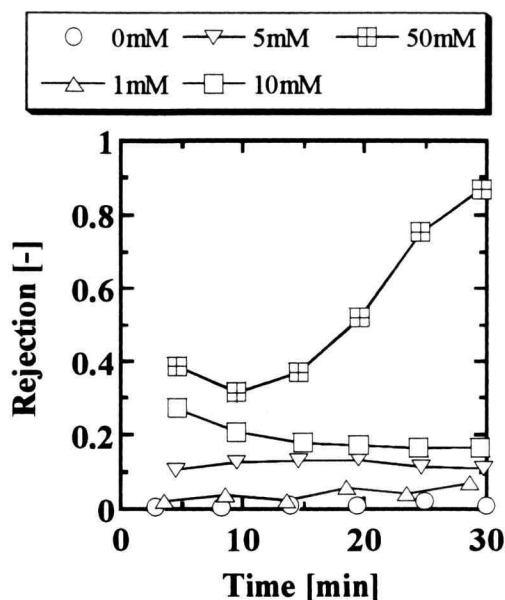


Fig. 1-1 Effect of KCl addition on rejection for $0.20 \mu\text{m}$ particle

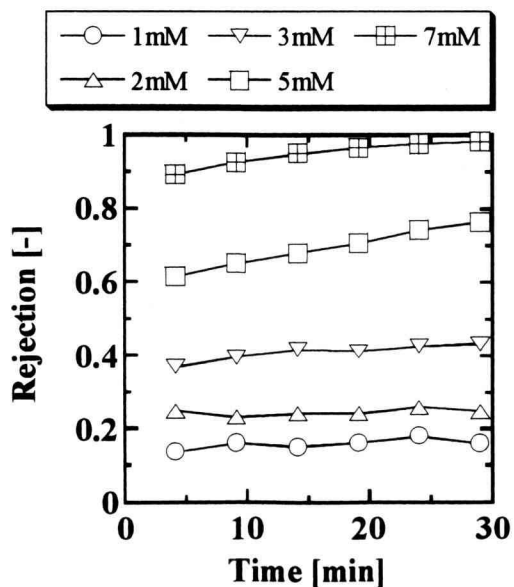


Fig. 1-2 Effect of KCl addition on rejection for $0.55 \mu\text{m}$ particle

3.2 濾過初期の阻止メカニズム

希薄な粒子懸濁液の濾過では、その初期段階において膜と粒子間の相互作用が重要と考えられる。そこで DLVO 理論を用いて膜と懸濁粒子間に働く全相互作用エネルギー (V_t) を算出した。なお DLVO 理論では、平板状粒子 (添字 1) と半径 r_s の球状粒子 (添字 2) 間の V_t が、van der Waals エネルギー (V_A) と静電的な反発エネルギー (V_R) の和として求められる¹⁾。

$$V_A = -\frac{A_{12/3}}{6} \left(\frac{2r_s(h+r_s)}{h(h+2r_s)} - \ln \frac{h+2r_s}{h} \right) \quad (1)$$

$$V_R = 4\epsilon_r \epsilon_0 r_s [2\psi_1^2 \psi_2^2 \ln \left\{ \frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} \right\} + (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln \{1 - \exp(-2\kappa h)\}] \quad (2)$$

ここで、 $A_{12/3}$ は媒質 (添字 3) 中の粒子間 Hamaker 定数、 h は粒子間距離、 ϵ_0 と ϵ_r はそれぞれ真空の誘電率と溶媒の比誘電率、 ψ は表面電位、 κ は Debye 長さの逆数である。

V_t の極大値 ($V_{t\text{-max}}$) と濾過初期の阻止率の関係を図 1-4 に示す。なお、 ψ_1 と ψ_2 はそれぞれ膜と粒子のゼータ電位で近似し、 $A_{12/3} = 1.0 \times 10^{-20} \text{ J}$ とした。この結果は、KCl 濃度が低く $V_{t\text{-max}}$ が高い条件では粒子が細孔を透過しやすく、逆に KCl 濃度が高く $V_{t\text{-max}}$ が低下するにつれて阻止されやすくなること、つまり、膜による粒子の阻止が $V_{t\text{-max}}$ をエネルギー障壁とする付着現象に起因していることを示している。このことから、粒子径による違いは、粒子が細孔壁との衝突によって細孔内部へ付着するためと理解することができる。以上の結果から、膜と粒子間の相互作用を制御することで懸濁粒子による多孔膜のファウリングの抑制が可能になることが示唆された。

4. まとめ

サブミクロン粒子に対する多孔膜の阻止特性を検討し、阻止率が細孔閉塞の状態を反映していること、さらに、濾過初期の阻止率が粒子の膜への付着性に起因したものであり、粒子径に大きく依存することを明らかにした。

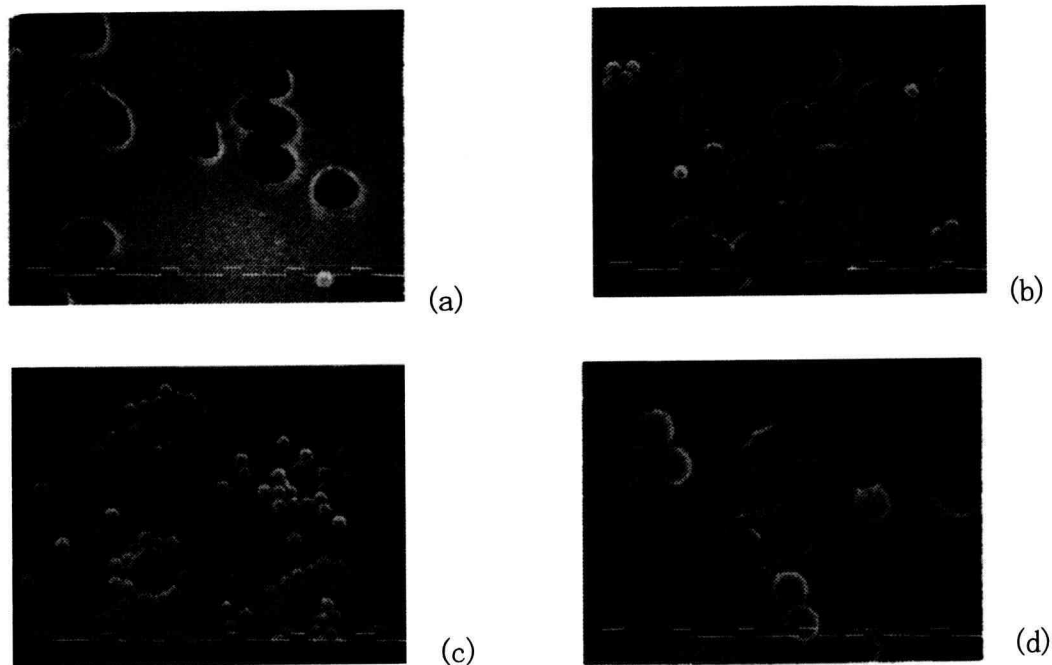


Fig. 1-3 SEM photographs of membrane surface after filtration

(a) PS 0.20 μm , KCl 0 mM, (b) PS 0.20 μm , KCl 1 mM,
(c) PS 0.20 μm , KCl 10 mM, (d) PS 0.55 μm , KCl 3 mM

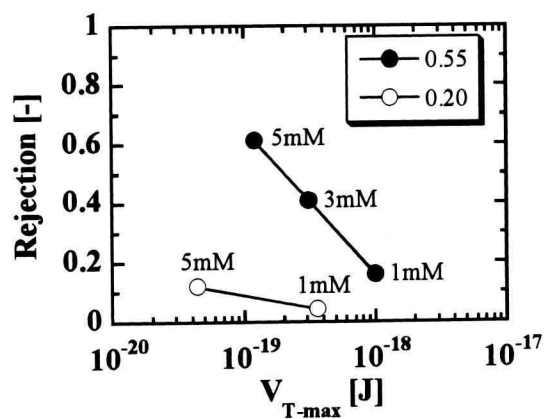


Fig. 1-4 Relationship between $V_{T\text{-max}}$ and initial rejection

5. 文献 1) S. Bhattacharjee and M. Elimelech,
J. Colloid Interface Sci., 193, 273-285 (1997).

第2章 エチレン/1-ヘキセンランダムコポリマーのゲル化とゲルのモルホロジー

藤谷秀幸¹・岡部 勝²

¹ 応用化学専攻 博士前期課程学生

² 応用化学科

1. はじめに

エチレン/1-ヘキセンコポリマーのような直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)は、1970年代後半に登場したポリエチレンであり、メチル、エチル、ブチルなどの短鎖分岐の種類や導入量を制御することにより、物性を変化させることができる。

この種のポリマーは、透明性をもちながらも耐熱性、耐薬品性に優れ、機械的性質にも優れていることが特徴である。工業的には、これらの性質を生かしたフィルムへの用途が、70%を占めている。¹⁾

このように、LLDPEは工業的に普及しているポリマーであるが、有機溶媒との相互作用力に関する基礎データは少ない。

本研究では、ポリマーの溶解性を一般的に議論するうえで極めて重要となるFlory-Hugginsの相互作用パラメーター(χ_{12})を推算し、このパラメーターの大きさとゲル形成能の関係について検討した。また、有機溶媒中でゲルを形成した系のモル

ホロジーを走査型電子顕微鏡(SEM)および偏光顕微鏡(POM)を用いて観察した。

2. 実験

試料には、日本ポリオレフィン(株)より提供された1種類のLLDPE(試料コード: PEHEX-6; 表2-1参照)を用いた。

Table2-1. Physical Property of PEHEX-6

$\bar{M}_w \times 10^{-4}$ a)	SCB/1000CH ₂ b)	Xc/ %
8	5	47.4

a) \bar{M}_w , weight-average molecular weight determined by GPC.

b) SCB/1000CH₂, number of short-chain branching per 1000CH₂.

χ_{12} パラメーターの推算には、Inverse Gas Chromatographyを用いた(装置は、ジエルサイエンス(株)のGC-380型で、検出器は水素炎イオン化検出器(FID)である)。標準ガスには、メタン(純度99.7%)を用いた。SEM用試料には、凍結乾燥したゲルを用い、JEOL-JXA-840A型で観察した。POMによる観察においては、アンプル中から取り出したゲルの乾燥を防ぐために、適宜溶媒を少量滴下しながら行った。

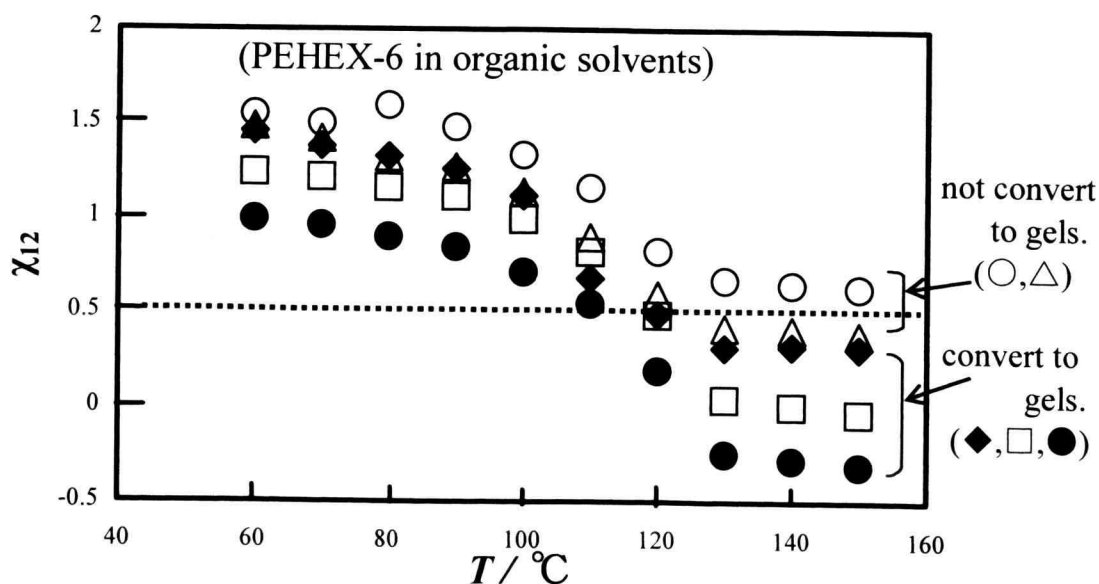


Fig.2-1. Plot of the Flory-Huggins interaction parameter (χ_{12}) vs. temperature (T).

○ : Cyclohexanone ; △ : 3-Hexanone ; ◆ : Benzene ;
□ : *m*-Xylene ; ● : ECH(Ethyl Cyclohexane)

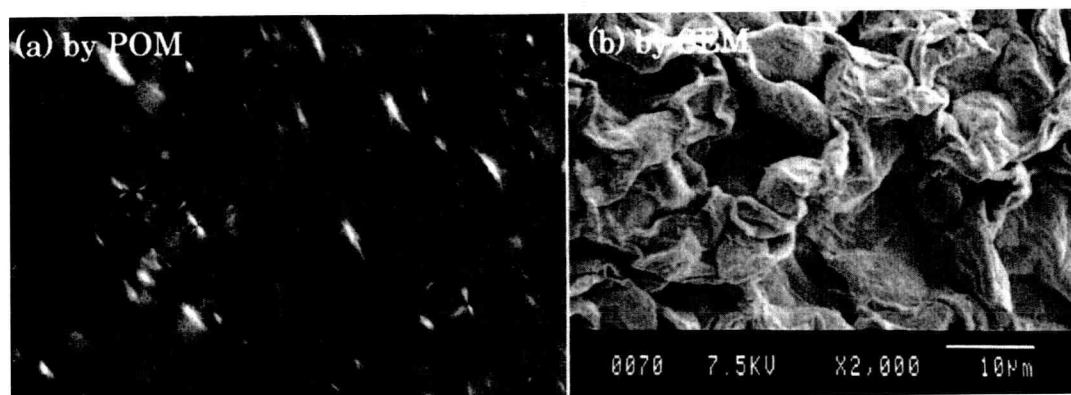


Fig.2-2. Morphology of PEHEX-6/ *m*-xylene gel at 0.1%.
(a) by POM ; (b) by SEM

3. 結果及び考察

図 2-1 に、PEHEX-6/各種溶媒間の相互作用パラメーター χ_{12} と温度の関係を示した。全ての溶媒について、系の温度が低下していくと、 χ_{12} は緩やかに上昇し、より貧溶媒へ移行する様子がわかる。 $\chi_{12}=0.5$ となる系は、高分子/溶媒間の相互作用が見かけ上、零になる系である。 χ_{12} パラメーターの値が大きくなればなる程、その溶媒は貧溶媒としてふるまうので、実験に用いた溶媒の中ではシクロヘキサノンが最も貧溶媒であることがわかる。 χ_{12} パラメーターが大きな値を示したシクロヘキサノンと3-ヘキサノンは、室温近傍でマクロな固/液分離を引き起こし、系全体はゲル化しなかった。²⁾ その他の系についてはゲルを形成したので、*m*-キシレンを溶媒としたゲルについてSEMとPOMによるモルホロジーの観察を行った。

図 2-2 に、*m*-キシレン系ゲルのSEM及びPOM写真を示した。(a)のPOMにより撮影した写真をみると、デンドライト状の形(白くみえるもの)をした凝集構造が観察できる。また、(b)のSEM写真では、凹凸のある表面構造が観察できる。同じ試料を観察しているにも関わらず、(a)のPOMによるモルホロジーと(b)のSEMによるモルホロジーは一致していない。その理由は、(a)では試料の内部構造を観察し、(b)では表面構造を観察しているためである。

LLDPEのような結晶性ポリマーのゲルでは、(a)に見られるようなデンドライト状

の凝集構造の表面に、(b)のような表面構造を有していることが予想される。そして、結晶性高分子のゲル化に必要な架橋構造は、図 2-2(a)に見られるようなデンドライト状の凝集体であると推測される。

4. まとめ

- (1) LLDPE/有機溶媒系が室温近傍で熱可逆性ゲルを形成するためには、以下の条件が必要となる: 熱溶液の温度が高温から室温近傍へと低下していくのにつれ、 χ_{12} の値が0.5を横切って上昇していくような系である。
- (2) ポリエチレン/1-ヘキセンコポリマーゲルの架橋構造は、デンドライト状の凝集体であると予想される。

5. 文献

- 1) 松浦一雄, 三上尚孝, 「ポリエチレン技術読本」, 工業調査会, 163-241, (2001).
- 2) 岡部 勝, 藤谷秀幸, 松田英臣, 高分子学会予稿集, 50, [9], 1883-1884 (2001).

第3章 方解石とリン酸塩の反応の AFM 観察

神谷倫代¹、八田純子²、島田恵理子³、伊熊泰郎³、吉村昌弘⁴

1 ハイテク・リサーチ・センター、2 応用化学科学部生、3 応用化学科、4 東京工業大学応用セラミックス研究所

1. はじめに

方解石（炭酸カルシウム、 CaCO_3 ）は天然に広く分布する鉱石の一つであり、 $(10\bar{1}4)$ 面でヘキ開することが知られている。炭酸カルシウム粉末の分解反応については速度論的にも研究されているが、炭酸カルシウムの生成反応や炭酸カルシウムが関与する反応についての研究は少なく、特に、これらの反応初期を AFM（原子間力顕微鏡）で観察した研究は報告されていない。本研究では、リン酸あるいはリン酸水素二アンモニウムと方解石単結晶の反応を行い、その結果を AFM で観察することにより、その初期過程を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

メキシコ産方解石単結晶をヘキ開し、 $5\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 程度の大きさにした。その後、純水とエタノールで洗浄し、実験に使用した。

①リン酸水溶液と方解石単結晶の反応：ヘキ開した方解石単結晶をピンセットで挟んで 1、5、10、85 mass% のリン酸水溶液中に入れ、室温で 10~60s ピンセットを振りながら浸した。その後、純水とエタノールで洗浄し、AFM (Seiko Instruments Inc., SPA300) で試料表面を観察した。また、ヘキ開した方解石単結晶をピンセットで挟んで 40℃、60℃、80℃ に加熱した 1、5、10 mass% のリン酸水溶液中に入れ、30~90s ピンセットを振りながら浸した。その後、純水とエタノールで洗浄し、AFM で試料表面を観察した。

②リン酸水素二アンモニウム水溶液と方解石単結晶の反応：ヘキ開した方解石単結晶を 40~80℃ に加熱した $0.25 \sim 2\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のリン酸水素二アンモニウム水溶液に入れ、30s~10min 浸した。その後、純水とエタノールで洗浄し、AFM で表面を観察した。一部の試料については X 線回折で調べた。

3. 結果及び考察

①リン酸水溶液と方解石単結晶の反応：リン酸水溶液と方解石単結晶の反応後の AFM 写真を Fig.3-1 に示す。方解石表面に多数の凹みが観察された。このような結果はリン酸水溶液との反応では、どの条件においても観察され、リン酸水溶液では方解石単結晶は溶解するだけと考えられる。

②リン酸水素二アンモニウム水溶液と方解石単結晶の反応：リン酸水素二アンモニウム水溶液と方解石単結晶の反応後の AFM 写真を Fig.3-2 に示す。初期の段階（短い反応時間）ではリン酸水溶液の場合と同様に表面上に凹みが観察された。しかし、反応時間が長くなると、方解石表面上に反応生成物が観察された (Fig.3-3)。この試料を直接 X 線回折法で調べたが、生成物を識別することはできなかった。そこで方解石単結晶を粉碎して得た粉末を 80℃ あるいは 100℃ のリン酸水素二アンモニウム水溶液に入れて反応させたものの X 線回折を行った。その結果、未反応の方解石のピークと水酸アパタイトのピークが得られた。このことから、方解石単結晶とリン酸水素二アンモニウム水溶液を反応させた場合も水酸アパタイトが生成したものと考えられる。

笠原らは、コロイド状の炭酸カルシウムと各種リン酸塩の反応を 40~85℃ で行った。リン酸塩（リン酸、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム）と炭酸カルシウムの反応においては、すべて水酸アパタイトが生成したと報告している。したがって、本実験の方解石単結晶上に生成した物質も水酸アパタイトであると考えられる。

4. まとめ

リン酸水溶液と方解石単結晶の反応では、方解石表面に多数の凹みが観察された。これは方解石がリン酸に溶解したためである。リン酸水素二アンモニウム水溶液と方解石単結晶の反応では、反応の初期段階で方解石表面に凹みが観察された。しかし、反応時間が長くなると方解石表面に生成物が析出し、それは水酸アパタイトであると考えた。

5. 文献

- 1) 笠原英充, 源吉嗣郎, 藤田剛司, 上田裕清, *Inorganic Material*, 6, 53-56 (1999)

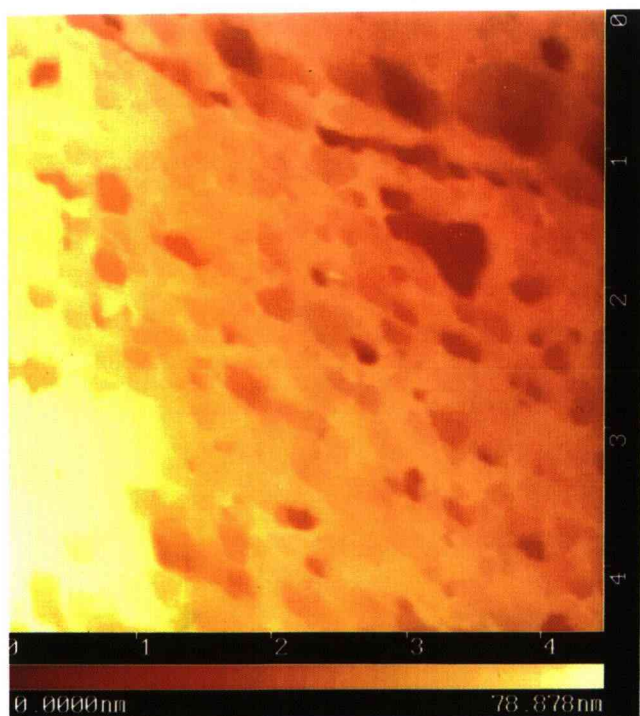


Fig. 3-1 AFM image of the calcite surface after reaction between calcite and phosphoric acid.

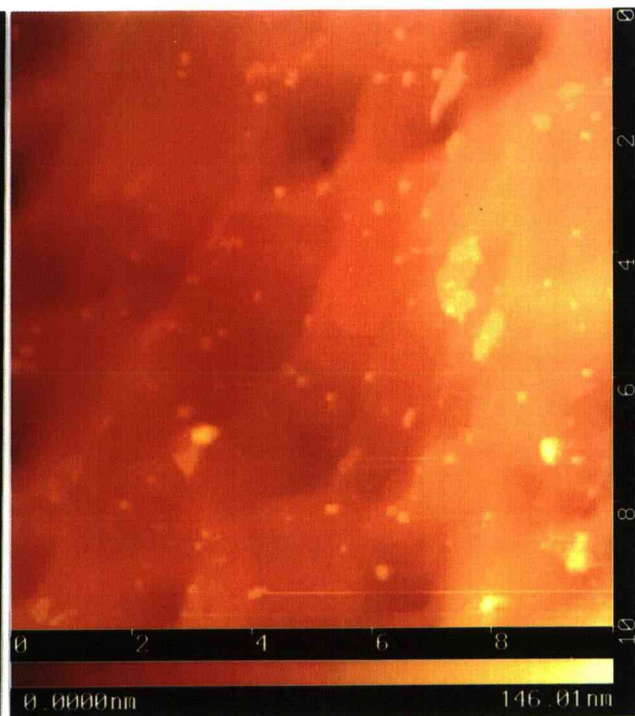


Fig. 3-3 AFM image of the calcite surface after reaction between calcite and diammoniumhydrogenphosphate (40°C, 5 min).

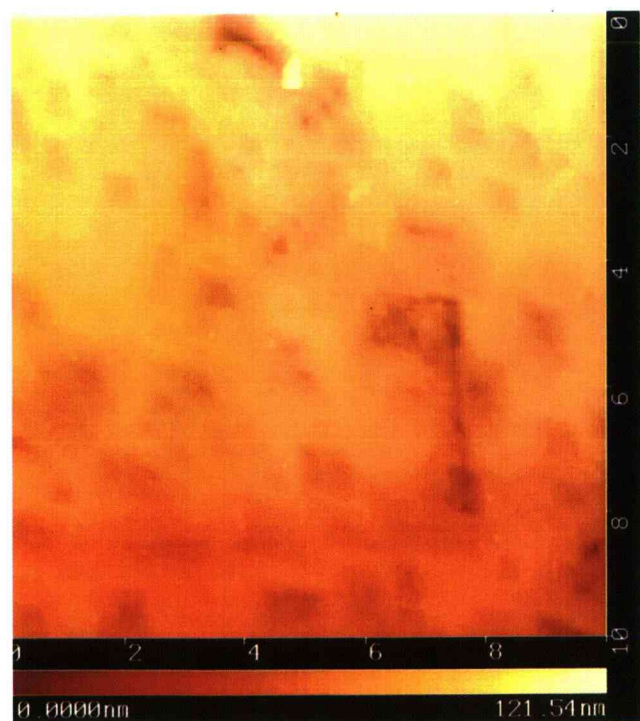


Fig. 3-2 AFM image of the calcite surface after reaction between calcite and diammoniumhydrogenphosphate (40°C, 0.5 min).