

# 放射線グラフト重合法によるイオン交換膜の合成

益子公男, 大久保和也\*, 大高尚\*

## 要旨

塩製造コストの低減のための技術開発の一環として、イオン交換膜の製造コストの低減策を検討した。膜製造法は、実用膜より合成工程の簡略化ができコスト低減が見込まれる放射線グラフト重合法を適用し、基材膜の種類、放射線照射線量、溶媒および架橋剤の種類と濃度、反応温度等最適合成条件を検討した。その結果、HDPE（インフレーション製膜法）を基材膜として、電子線照射線量は200 K Gy, 反応溶媒は陽イオン交換膜 (St:DVB:シクロヘキサン=36:4:60), 陰イオン交換膜 (CMS:DVB:ベンゼン=76:4:20) および反応温度50°Cの条件で合成した膜の性能が最も優れていた。開発膜の性能は目標とした実用膜と比較しC1電流効率、電気抵抗および破裂強度はほぼ同程度の値を示したが、膨潤率は2~3倍高く、劣っていた。また、海水濃縮試験の結果、実用膜に比較しやや濃度の高いかん水が得られたが電流密度が高くなるに従い電流効率が低下する傾向が見られた。

## 1. はじめに

我国の製塩法は、1972年（昭和47年）に実施された第4次塩業整備において、海水濃縮工程（採かん工程）がこれまでの塩田法からイオン交換膜電気透析法に転換されたが、それ以来、塩の生産効率は飛躍的に向上し、塩価の大幅な低減及び供給の安定がはかられて来た。しかし、国産塩の価格は海外からの輸入塩に比べて高く、その価格差は依然として埋まっていない。当時から塩製造コストのより一層の低減を目指して、製塩工程のあらゆる分野で技術開発や改善に努めているが、本研究は、その一環として採かん工程、特にイオン交換膜の改善によるコスト低減を目的として、本財団の前身である日本たばこ産業株式会社時代の1988年（平成元年）～1992年（平成4年）の約5年間に渡り、日本原子力研究所高崎研究所と共同で行った研究結果である。

イオン交換膜の改善には、膜性能の向上及び膜価格の低減が考えられるが、本研究では、膜性能は当時の実用膜と同等程度で膜製造法の簡略化による製造コスト低減を目的とした。イオン交換膜はスチレンとジビニルベンゼンを基体として重合された機能性高分子膜であるが、膜製造までの工程数や薬品類の使用数量が多く、これらの改善により、膜製造コストを大幅に低減できるのではないかと考えた。そこで、当時、日本原子力研究所高崎研究所で報告され、現在も分離機能膜や吸着剤等種々応用面が研究されている放射線グラフト重合法の適用が、工

程簡略化による低成本のイオン交換膜開発の可能性があると判断し、同所と共同研究を行った。

結果として目標とした性能を有するイオン交換膜の開発には至らなかったが、その検討経緯の中で多くの有益な情報が得られた。それらの一部は、研究開発の途中段階で、日本海水学会やイオン交換学会など外部発表は行ってきたが、口頭による発表が主であり、まとまったかたちでの報告はされていない。本報告は、将来の膜開発の一助とするためにも検討の経緯や技術情報を伝える必要があると考え、残されている内部資料をもとに構成したものである。なお、本来の目的であるイオン交換膜コストの低減効果については、この研究結果をもとに詳細な試算を行っており、有効と結論づけられているが、ここでは割愛し、技術面の検討のみを報告する。

検討に際して手順の前後、要領の不備も多々あり、内容に分かりにくい点もあると思うが、技術の大概を理解していただければ幸いである。

## 2. 放射線グラフト重合法

### 2.1 原理

放射線グラフト重合法とは、図1に示すように、主鎖となる幹ポリマー-(A)n(ポリエチレン等)に電離性放射線を照射し、ラジカルを生成させ、官能基を持つまたは反応後に官能基を容易に導入できるモノマーB(スチレン(St), クロロメチルスチレン(CMS)等)と重合させる方法であり、幹ポリマー-(A)nに異種のポリマ

\* 現在 日本たばこ産業(株)

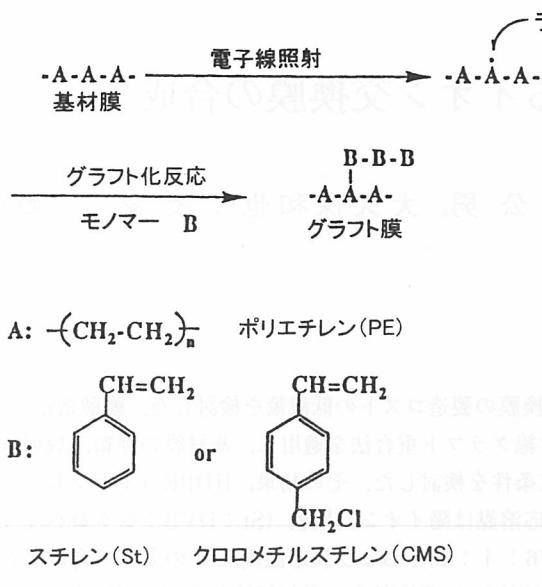


図1 グラフト重合機構

$-(B)_n$  が“接ぎ木 (graft)”された状態になることから名づけられた。この幹ポリマーには既存の成形材料が使用でき、モノマー B を選択することにより、目的に応じた機能を付与することができる。

放射線グラフト重合法は、照射方法により前照射法と同時照射法に分類できる。前照射法は、重合前に予め基材に放射線を照射した後にモノマーに接触させる方法であり、モノマーに直接放射線が照射されないため、単独

また、重合法は、基材とモノマーの接触方法により、液相重合法と気相重合法に分類できる。気相重合法は、モノマーを気体状態で基材と接触させるため、単独重合物の生成が少なく抽出や洗浄工程を省略することが出来、グラフト率の調整が容易であるが、反応はモノマー蒸気濃度（拡散）に影響されるため、均一に反応させることは難しい。一方、液相重合法はモノマーを液体状態で基材と接触させるため、気相重合法に比べて均一に反応が行われる。

予備試験の結果より、本実験では照射法は前照射法、重合法は液相重合法により検討した。この方法によりグラフト重合した後、陽イオン交換膜としてはスルホン化、陰イオン交換膜としては4級アンモニウム化等により官能基を導入すればイオン交換体が得られる。図2に放射線グラフト重合法によるイオン交換膜製造プロセスの概略を示す。

## 2.2 開発膜の目標性能

開発膜の目標性能は、表1に示す実用膜の性能と同等

表1 実用膜の性能

	Cl電流効率 %	電気抵抗 $\Omega \cdot cm^2$	破裂強度 Kgf/cm <sup>2</sup>	膨潤率 %
陽イオン交換膜	91~92	1.9~2.2	2.3~3.6	0.3~0.5
陰イオン交換膜	91~92	1.7~2.1	3.3~3.6	0.6~0.7

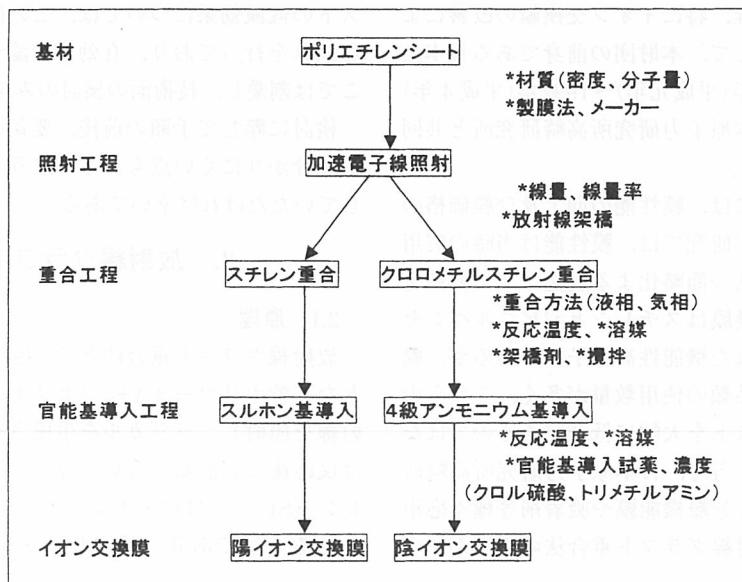


図2 放射線グラフト重合法によるイオン交換膜の製造プロセス

以上とした。

### 2.3 膜特性値の測定方法

合成した膜の特性値は、以下の方法により測定した。

#### 2.3.1 グラフト率

基材単位重量当たりグラフト重合したモノマー量を重量%で表した値であり、重合の進行や膜の電気抵抗等性能に影響する値である。

$$\text{グラフト率}(\%) = 100(W_1 - W_0)/W_0$$

$W_0, W_1$ ：反応前及び反応後の膜重量

#### 2.3.2 電気抵抗

0.5N NaCl溶液中での交流抵抗値で、所要電力量と直接関係する値である。測定装置を図3に示す。

- ①0.5N NaCl水溶液を満たした電気抵抗測定用セルを25°Cに設定した恒温槽内にセットし、温度を一定とした後、中央に2cmΦの孔を持つ2枚のプラスチック板(厚さ約0.1mm)に測定するイオン交換膜(6×3.5cm)を挟み、セルにセットする。
- ②電気抵抗測定装置(YHP製ミリオームメーター4328 A)を用いて、周波数1Hzで電気抵抗を測定する。(測定値:r<sub>1</sub>)
- ③イオン交換膜を取り除き、プラスチック板のみの状態で測定する。(測定値:r<sub>2</sub>)
- ④次式によりイオン交換膜の電気抵抗 r (Ω·cm)を算出する。

$$r = (r_1 - r_2) \times \pi$$

なお、測定用電極として、DSE電極(Dimensionally Stable Electrode: Ti等の金属基体上にRu等の貴金属酸化物を被覆した不溶性金属電極)を用いた。

#### 2.3.3 含水率

- ①陽イオン交換膜はNa型、陰イオン交換膜はCl型にした後、0.5N NaCl溶液に約12時間浸漬し測定試料とする。

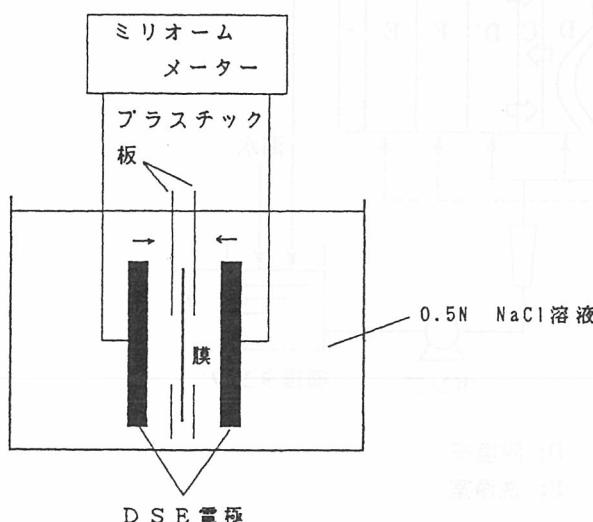


図3 電気抵抗測定用セル

- ②膜の表面付着水を手早く拭い、重量を測定する。  
(W<sub>wet</sub>: g)

- ③真空乾燥機(温度35°C)で恒量になるまで乾燥した後、デシケータで約1時間放冷し重量を測定する。  
(W<sub>dry</sub>: g)ここで、陰膜は、常圧、温度65°C以上では、アンモニウム基の切断が起こる恐れがあるので注意する。

- ④次式により乾燥膜に対する含水率H(g·H<sub>2</sub>O/g·乾燥膜)を算出する。

$$H(g \cdot H_2O/g \cdot \text{乾燥膜}) = (W_{wet} - W_{dry}) / W_{dry}$$

#### 2.3.4 交換容量および交換基濃度

交換容量の測定法は、交換基導入前後の膜重量の変化を測定する重量法と実際にイオン交換されたイオン量を測定する滴定法があるが、重量法は、架橋剤等の添加物を使用した場合には適用できない。また、上記した含水率の測定は、Na型乾燥膜の重量を基準にするが、滴定法による交換容量測定の過程で得られる膜試料が利用できるので都合がよい。

##### 交換容量(滴定法)

###### 1) 陽イオン交換膜

- ①5cm四方の正方形に切った陽イオン交換膜を1N HCl溶液に約12時間浸漬しH型にした後、取り出し純水で十分洗浄する。(メチルオレンジ指示薬で洗浄液が酸性を示さないのを確認する。)

- ②一定量の2N NaCl溶液に浸漬することを3回繰り返した後洗浄し、この2N NaCl浸漬液および洗浄液を集め、0.1N NaOHでフェノールフタレンを指示薬として中和滴定する。(滴定値 a ml)

- ③同様に操作したブランク値の滴定を行う。(滴定値 b ml)

- ④交換容量A<sub>R</sub>(meq/g·Na型乾燥膜)および交換基濃度A<sub>w</sub>(meq/g·H<sub>2</sub>O)は次式により算出する。

$$A_R = (a - b) \times 0.1 \times f / W_{dry}$$

$$A_w = A_R / H$$

ただし f : 滴定液のファクター、W<sub>dry</sub> : Na型乾燥膜重量、H : 含水率

###### 2) 陰イオン交換膜

- ①5cm四方の正方形に切った陰イオン交換膜を1N HCl溶液に約12時間浸漬しCl型にした後、取り出し純水で十分洗浄する。(AgNO<sub>3</sub>水溶液で洗浄液が白濁しないのを確認する。)

- ②一定量の1N NaNO<sub>3</sub>溶液に浸漬することを3回繰り返した後洗浄し、この1N NaNO<sub>3</sub>浸漬液および洗浄液を集め、0.1N AgNO<sub>3</sub>でK<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>を指示薬として滴定する。(滴定値 a ml)

- ③同様に操作したブランク値の滴定を行う。(滴定値 b ml)

- ④上記1)④と同様に交換容量および交換基濃度を算

出する。

### 2.3.5 膨潤率

液の濃度差による膜寸法の変化を表したものであり、透析運転中の膜のしわ、破損、膜落ちに直接影響するものである。0.5NNaCl溶液および3NNaCl溶液浸漬時の膜の縦（基材膜延伸方向）、横方向および厚みの寸法差を割合で表わす。

①5cm四方の正方形に切ったイオン交換膜を0.5NNaCl溶液に約24時間浸漬する。この間、液は3回以上交換する。

②膜を浸漬液から取り出し、計測器で縦方向および横方向の長さおよび厚みを0.01mm単位で、それぞれ5回以上測定し、平均値を求める。（測定値 A<sub>1~3</sub>）

③測定終了後、同様に3NNaCl溶液に約24時間浸漬した後、測定する。この間、液は3回以上交換する。（測定値 A'<sub>1~3</sub>）

④次式により縦、横および厚さ膨潤率をそれぞれ算出する。

縦、横および厚さ膨潤率

$$L_{1~3} (\%) = 100 \times (A_{1~3} - A'_{1~3}) / A_{1~3}$$

### 2.3.6 破壊強度

0.5NNaCl水溶液平衡時の膜強度であり、装置組み込み時および運転中の膜破損に直接影響を与える値である。

①膜を0.5NNaCl水溶液に24時間浸漬する。この間液

は3回以上交換する。

②ミューレン型破裂強度試験機（ミツヨシ精機社製）により破壊強度を5回以上測定し、その平均値を破壊強度値とする。

### 2.3.7 海水濃縮試験およびCl電流効率の算出

Cl電流効率は、使用した電流による理論Cl量に対する実際に海水濃縮されたかん水中のCl濃度の割合であり、透析電力原単位に影響を与える値である。

測定に用いる海水濃縮試験装置（旭化成株製トランジスタ型電気透析装置）の概略を図4に、測定方法を以下に示す。

①試験装置（有効膜面積8cm<sup>2</sup>（2×4cm）、膜対数7対（濃縮室厚さ1.5mm、脱塩室厚さ6.5mm））に（合成膜と実用膜）の組み合わせおよび（実用膜と実用膜）の組み合わせをそれぞれ3対組み込み、海水温度25°C、脱塩室循環流速4.7cm/sec、電流密度3A/dm<sup>2</sup>の条件で定常状態になるまで海水濃縮を行う。対照の実用膜は旭化成株製K-172およびA-172を用いる。

②運転開始約2時間後、塩度計（ATAGO社製、屈折式濃度計）により濃縮液の濃度が平衡状態に達したことを確認した後、濃縮液の採取を行う。濃縮液は各膜組み合わせ3室分を10mlメスリンダーに1時間採取し、採取量を読み取る（D ml/hr）。

③さらに濃縮を続け11~12ml採取する。このとき、塩

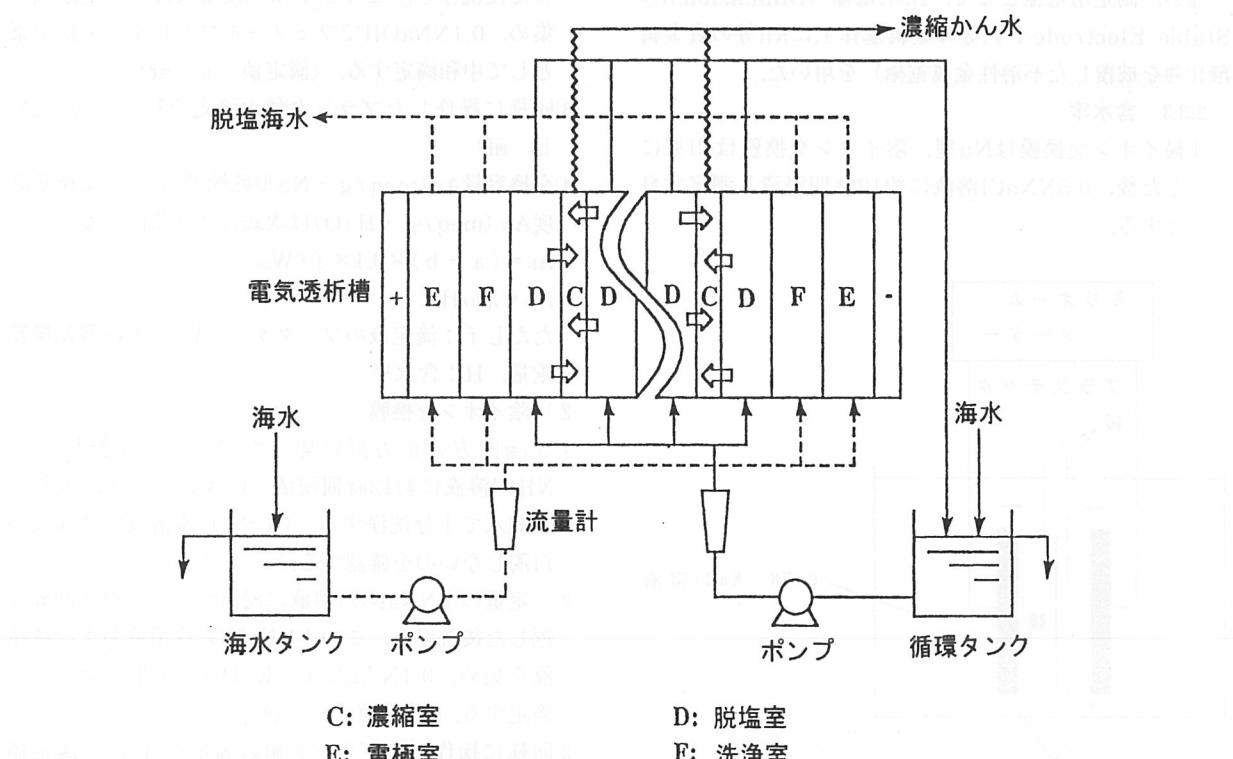


図4 海水濃縮試験装置

度計により濃縮液の濃度が採取前後で変化していないことを確認する。

- ④濃縮液10 mlを正しくはかりとり、重量を測定した後、メスフラスコ500 mlに入れ、水で希釈する。
- ⑤塩試験方法（日本たばこ産業㈱平成元年10月発行）に従い、濃縮液のClイオン濃度 C(mol/l) を測定する。
- ⑥Cl電流効率を次式に従い算出する。

$$\begin{aligned} \text{Cl電流効率 } \eta_{\text{Cl}} (\%) &= (\text{濃縮液のCl量 : mol}) / \\ &\quad (\text{理論Cl量 : mol}) \times 100 \\ &= (C \times D / 1000) / \\ &\quad (3 \times 0.24 \times 3600 \times 96500) \times 100 \\ &= 3.72 \times C \times D \end{aligned}$$

ただし、3, 0.24, 3600, 96500は、それぞれ電流密度(A/dm<sup>2</sup>)、有効膜面積(0.08dm<sup>2</sup> × 3室)、通電時間(sec)、ファラデー定数(c/mol)を示す。

### 3. 合成装置および方法

#### 3.1 基材膜の調整と電子線照射後の取り扱い

放射線グラフト重合は、基材膜へのラジカル生成のための電子線照射工程とグラフト化反応工程を分けた前照射法で行った。ポリエチレンシート(厚さ100 μm)を150 × 150 mmに切断して得られた基材膜5枚をチャック付ポリエチレン製袋に入れ、中の空気を窒素ガスで4回以上置換した後、ガスを抜きチャックを閉じて照射前試料とした。基材膜への電子線照射は原子力研究所高崎研究所(高崎市)の照射装置で行い、照射後の膜試料は直ちにド

ライアイス(-40 °C)により冷凍保存しながら海水総合研究所に持ち帰った後、-85 °Cの冷凍庫で保存し、グラフト重合の都度取り出し使用した。なお、予備試験で得られた生成ラジカルの温度と減衰速度の関係を図5に示す。

#### 3.2 電子線照射方法

基材膜への電子線照射は、カスケード型電子加速器(米国Radiation Dynamic社製ダイナミトロンIEA-3000-25-2型)を用いた。調整された基材膜を装置の電子線源から40cm下に設置されたコンベア上にセットし、室温で加速エネルギー2.0MeV、電子線電流1.0mA、コンベア速度2.3mm/min、線量率10KGy/minの条件でコンベアを所定回数往復させ電子線照射を行った。

#### 3.3 グラフト重合方法

グラフト重合には、液相重合法と気相重合法があり、

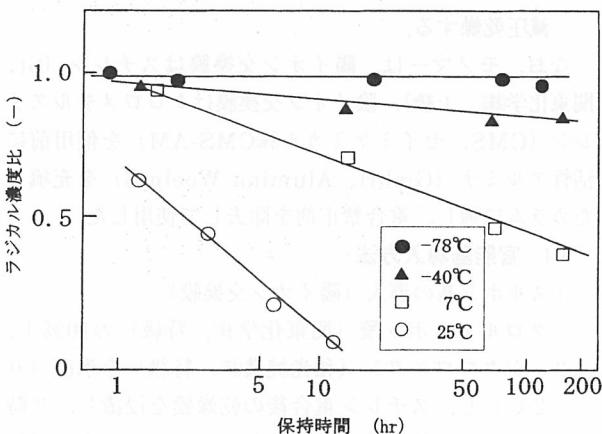


図5 ラジカル減衰速度の温度依存性

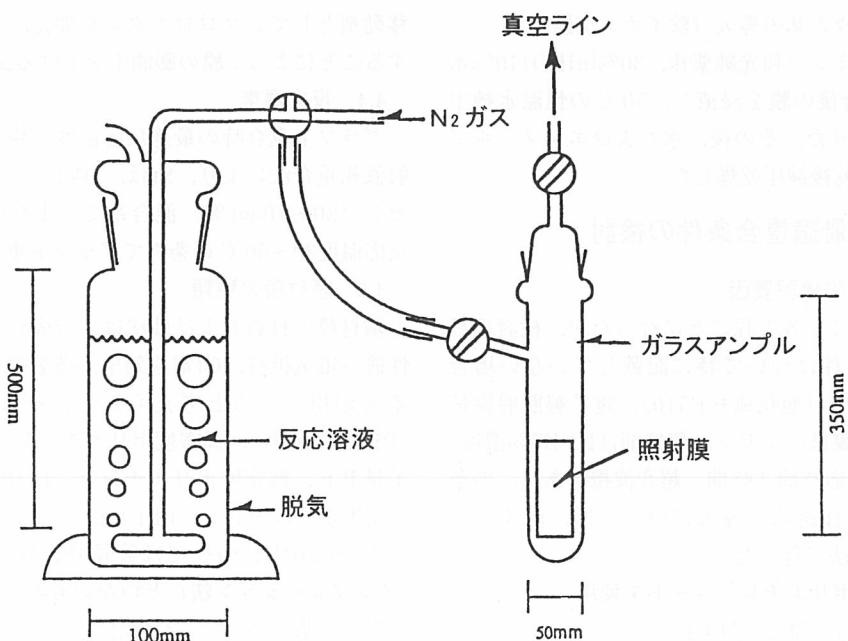


図6 液相グラフト重合装置

予備試験により両方法の比較を行ったところ、気相重合法は液相重合法と比べて薬品使用量や後処理で有利な点もあるが、反応が不均一であり、得られた膜もシワがある、丸まる、電気抵抗が高くCl電流効率が低い等、膜性質が劣ると判断されたので、本検討は液相重合法により進めた。液相重合法用試験装置を図6に、重合法を以下に示す。

- ①窒素雰囲気下で電子線を照射した膜試料をガラスアンプルに入れ、 $10^{-4}$  mmHgで5分間脱気する。
- ②予め溶存酸素を窒素ガスで置換して調整したモノマー液（グラフトモノマーおよび溶媒）を、減圧を利用してアンプル中に導入した後、アンプルを所定温度の恒温槽中に入れ、所定時間反応させる。
- ③アンプル中に酸素（空気）を導入し重合反応を終了させた後、未反応のモノマーおよびポリマーをベンゼン、次いでメタノールで十分洗浄し、風乾後十分減圧乾燥する。

なお、モノマーは、陽イオン交換膜はスチレン（St、関東化学株）、1級）、陰イオン交換膜はクロロメチルスチレン（CMS、セイミケミカル株CMS-AM）を使用前に活性アルミナ（GmbH, Alumina Woelmb）を充填したカラムに通し、重合禁止剤を除去して使用した。

#### 3.4 官能基導入方法

##### ①スルホン基の導入（陽イオン交換膜）

クロルスルホン酸（関東化学株、特級）の10%1,2-ジクロロエタン（和光純薬株、特級）を氷冷（0～2°C）し、スチレン重合後の乾燥膜を浸漬し、2時間反応させた後、膜を取り出し、メタノール中に浸漬し反応を終了させる。メタノールおよび水で十分洗浄し、風乾後減圧乾燥した。

##### ②4級アンモニウム基の導入（陰イオン交換膜）

トリメチルアミン（和光純薬株、30%inH<sub>2</sub>O）10%水溶液にCMS重合後の膜を浸漬し、50°Cの恒温水槽中で1時間反応させた。その後、水およびエタノールで十分洗浄し、風乾後減圧乾燥した。

### 4. 最適重合条件の検討

#### 4.1 各工程ごとの検討要因

最適条件の検討は、各工程ごとに行ったが、検討項目以外の固定した条件について特に記載していない場合は、基材膜はHDPE（旭化成株F510）、電子線照射線量は200KGy、膨潤溶媒はベンゼン、架橋剤はDVB5%濃度、反応温度50°C、反応時間3時間、超音波攪拌あり、の条件である。なお、官能基の導入については、前述した3.2.4官能基導入方法を行った。

##### ①基材膜 ポリエチレンシートを使用

材質（密度、分子量）、製膜法

##### ②電子線照射工程

#### 加速電子線照射の線量および線量率

- ③重合（グラフト化）工程  
重合方法（気相、液相）、溶媒の種類、反応時間、反応温度、攪拌条件、架橋剤の種類と濃度
- ④官能基導入工程  
反応温度、溶媒の種類、官能基導入試薬

#### 4.2 照射線量

前照射液相重合法における適切な照射線量を求めた。なお、線量の範囲は、前照射方に適しているとされる50KGy～200KGyで検討した。基材膜は、低密度ポリエチレン（LDPE、旭化成株F5125）および高密度ポリエチレン（HDPE、旭化成株F510）を用い、3.1の方法により基材を調整した後、3.2の装置および方法により電子線を照射した。照射線量は、線量率を一定とし照射時間によって設定した。照射後の試料を3.3の方法でStまたはCMSをグラフト重合した後、3.4の方法により官能基を導入し、グラフト量および膜の電気抵抗から最適照射量を判断した。

#### 4.3 膨潤溶媒の種類

グラフト鎖を基材膜中に均一に付加させるためには、溶媒により膜を膨潤し、グラフトモノマーの拡散を良くする必要がある。溶媒としてベンゼン、シクロヘキサン、トルエンおよびそれらの混合溶液を用い、溶媒の種類およびモノマーとの濃度比について検討した。前照射線量は200KGyとし、3.3②のモノマー液にモノマーおよび溶媒を混合し、外部から超音波攪拌により溶媒の攪拌を行いながら、反応温度50°Cで重合した。なお、超音波攪拌には、多周波超音波発生装置（海上電気株TA-4021、出力20～200W）を用い、恒温槽中に振動子を入れ、間接的に反応溶液の攪拌を行った。さらに、ラジカル連鎖移動剤としてジクロロエタンを加え、グラフト鎖を短くすることによって膜の膨潤率を下げる試みを行った。

#### 4.4 反応温度

グラフト重合時の最適反応温度を検討するため、前照射液相重合法により、Stは、DVB（3～7wt%）、ベンゼン（30～70wt%）混合系で、またCMSは無溶媒で反応温度20～60°Cの条件でグラフト重合した。

#### 4.5 基材膜の種類

基材膜の材質および製法は、合成したイオン交換膜の性能（電気抵抗、Cl電流効率、破裂強度、膨潤率等）に差異が出てくると考えられる。そこでポリエチレン（PE）の種類は、高密度ポリエチレン（HDPE）、超高分子量PE、低密度ポリエチレン（LDPE）および直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）の4種、そのうちHDPEおよびLDPEについては製膜時に延伸されているもの（インフレーション法）といないもの（プレス法）の製法が異なる基材についても検討した。

前照射線量は200KGyとし、St・ベンゼンの混合系

(20~50 wt%) および St · DVB · ベンゼン (36 : 4 : 60) 混合系、温度50°Cで重合した。なお、超高分子量PEについては、溶媒をトルエン (30~40 %) 温度60°Cで重合した。

スルホン化の条件については、超高分子量PEについてはスルホン化前に十分に膨潤したのち、スルホン化を行った。他は、3.4①と同様の方法で行った。

#### 4.6 架橋

放射線グラフト重合法でモノマーとして二官能性モノマー (St, CMS等) のみを使用したイオン交換膜は、電気透析特性、強度、寸法安定性等が劣っている。これらの諸特性を改善するため膜架橋の検討を行った。架橋することにより膜中の3次元構造が密になり、強度、寸法安定性、電気透析における輸率等が増大し、濃縮した溶質の逆拡散を防ぐことができると考えられる。

架橋は、グラフト重合時に架橋剤を添加する方法および放射線による架橋方法を検討した。架橋剤の種類は、ジビニルベンゼン (DVB), トリアリルイソシアヌレート (TAIC) およびポリエチレングリコールジメタクリレート (PEGDMA) の3種類を検討した。

放射線架橋は、基材膜に電子線を照射することにより幹ポリマーに生成したラジカルを再結合させることにより、幹ポリマー間にスター結合を生じさせ架橋する方法である。架橋方法、重合プロセスは以下のとおりである。

架橋照射 → 室温放置 (ラジカル失活)  
→ 重合照射 → グラフト重合

なお、通常の重合照射では、照射線量率を10 KGy/min一定としていたが、架橋照射では線量率10~50 KGy/min、照射線量0~1200 KGyの範囲で行った。

### 5. 結果と考察

#### 5.1 最適照射線量

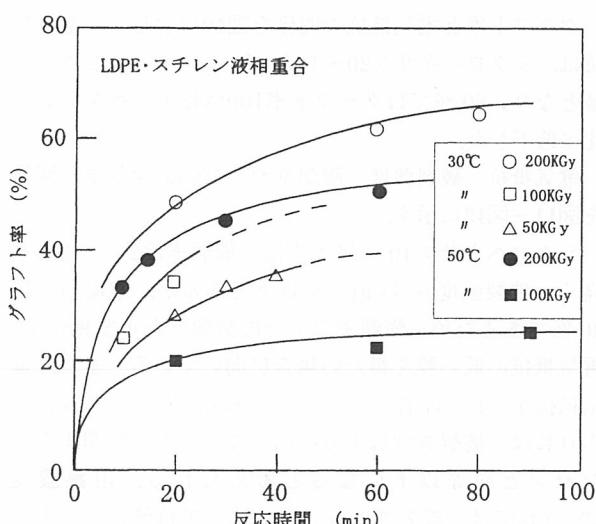


図7 照射線量および反応温度とグラフト率の関係

照射線量を変えた場合のLDPE-Stの反応温度とグラフト率の関係を図7に示す。グラフト率は照射線量とともに上昇する。またグラフト化反応の温度が高いとラジカル減衰が生じ反応率は低下する。なお、照射線量100KGy以下の膜は、グラフト率が低く、電気抵抗が高いため (測定上限314Ω·cm以上) 海水濃縮に適しない膜であった。200 KGyの膜は、電気抵抗2Ω·cm以下であった。また、30°Cで合成された膜は、いずれも電気抵抗が高く (9Ω·cm) 海水濃縮に適しない膜であった。これは、温度が低いためモノマーが膜中心部まで拡散できなかったためと考えられる。膜中のグラフト鎖の分布状態については、イオン交換基を導入した後、X線マイクロアナライザにより測定し確認した。

CMSの系では、照射線量200 KGyでは電気抵抗3Ω·cm以下の膜が得られたが、100 KGyの膜は不均一でシワの多い海水濃縮に適しない膜であった。以上の結果より、照射線量50~200 KGyの間では、200 KGyが最適であった。

なお、電子スピン共鳴装置 (ESR, JOEL社製JES-FX3X) により測定したシート中のラジカル濃度は、照射線量200 KGyでHDPE $5.3 \times 10^{18}$  (個/g), LDPE $9.6 \times 10^{17}$  (個/g) とLDPEに比べてHDPEが約5.5倍高い値を示し、基材膜の性質によりラジカル濃度が異なっていた。このことはグラフト率にも影響があると考え、基材の種類とグラフト率の関係を測定したところ、図8に示すように、ラジカル濃度の高いHDPEはLDPEに比べてグラフト率が高くなることが確認された。なお、上記の一連のグラフト重合試験は、モノマーのみで反応を行っており溶媒は使用していない。

#### 5.2 膨潤溶媒の種類と効果

陽イオン交換膜合成の基材膜膨潤溶媒として、ベンゼン、シクロヘキサンおよびトルエンを使用した場合の反

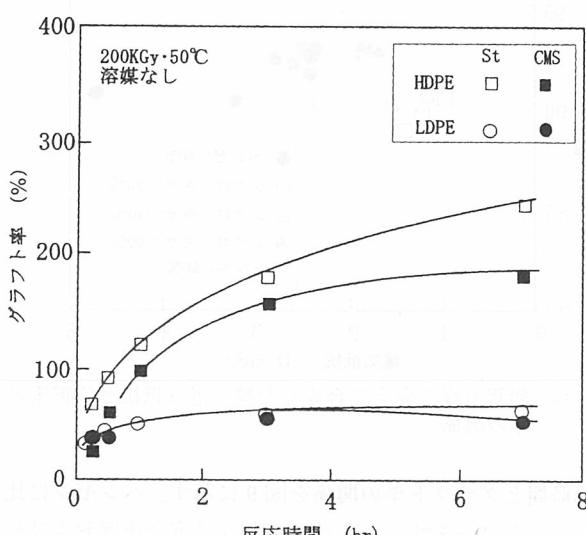


図8 基材およびグラフト化剤の種類とグラフト率の関係

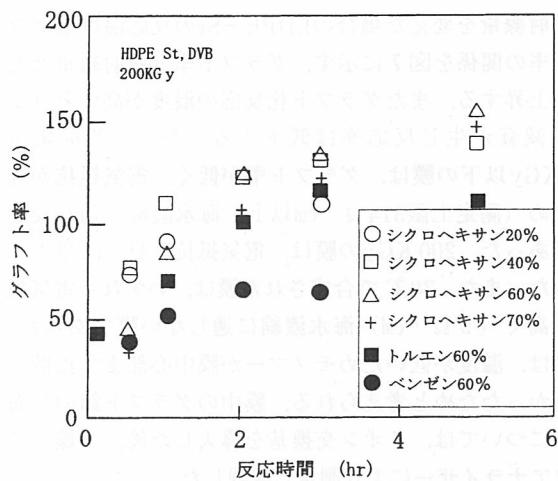


図9 膨潤溶媒の種類とグラフト率の関係

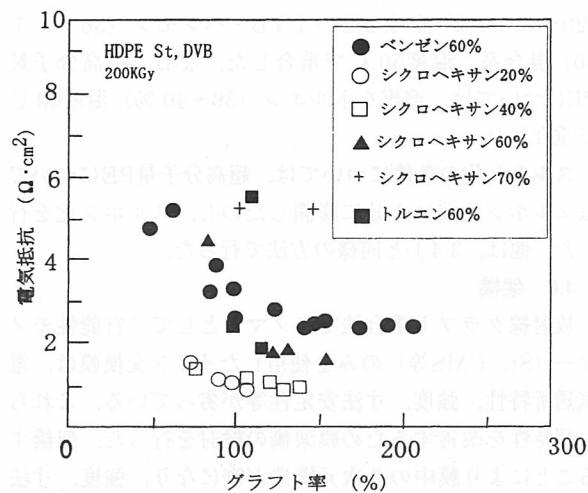


図10 膨潤溶媒の種類と合成膜の電気抵抗

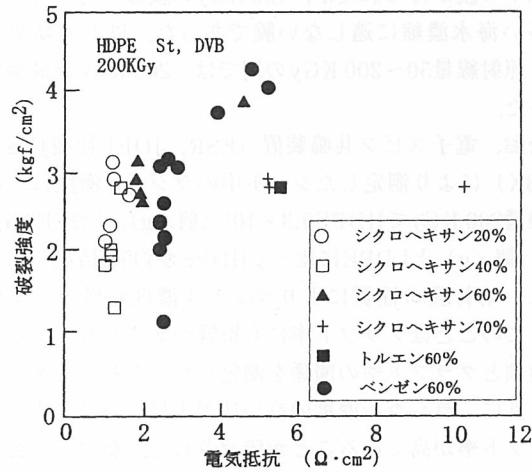


図11 溶媒の種類を変えて合成した膜の電気抵抗と破裂強度の関係

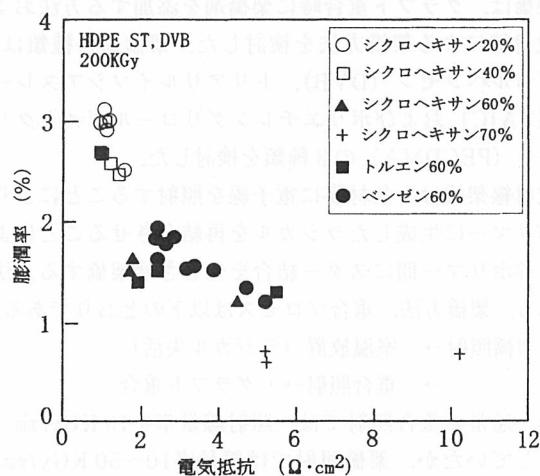


図12 膨潤溶媒の種類を変えて合成した膜の電気抵抗と膨潤率

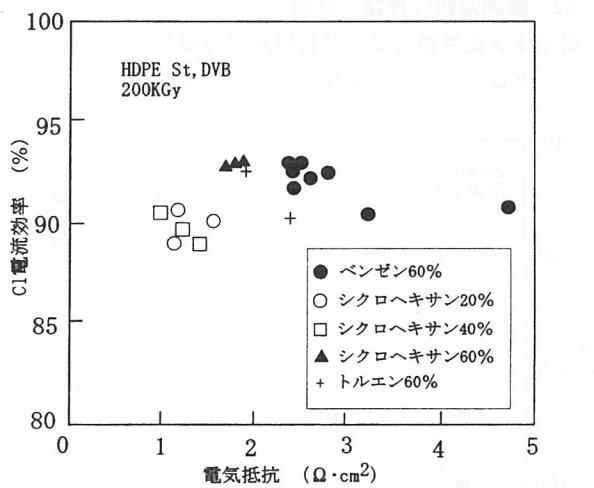


図13 膨潤溶媒を変えて合成した膜の電気抵抗とC1電流効率の関係

応時間とグラフト率の関係を図9に示す。ベンゼンに比べ、シクロヘキサン、トルエンともに重合速度および最終到達グラフト率は高くなつた。また、シクロヘキサン

については溶媒濃度による重合速度の差は見られなかつた。

グラフト率と電気抵抗の関係を図10に示した。電気抵抗は、シクロヘキサン20~40%でベンゼンの1/2以下の値となり、60%ではグラフト率100%以上でベンゼンに比べ低下した。

電気抵抗と破裂強度、膨潤率およびC1電流効率の関係を図11~図13に示す。

シクロヘキサン40%以下では、膨潤率は2.5~3%と高く、破裂強度も3 kgf·cm以下であるが、電流効率は90%であるため、膨潤率および破裂強度を重要視せず、電気抵抗の低い膜を得たい場合に向いている。また、電気抵抗が2 Ω·cm²程度（グラフト率50%程度）の膜が得られれば、破裂強度は十分に高くなりまた、膨潤率もベンゼンと同等以下になると考えられる。溶媒濃度60 wt%では、破裂強度は若干高電気抵抗側にシフトするものの40 wt%と同様の傾向があり、ベンゼンより高

くなる傾向を示し、膨潤率はシクロヘキサン、トルエンとともにベンゼンより低下した。また、Cl電流効率は、ベンゼンと同様の値を示した。

ラジカル連鎖移動剤としてジクロロエタンをスチレン、DVBおよびベンゼンの混合系に5~30wt%添加し、グラフト鎖の短縮による膜の膨潤率を低下させる検討を行った結果、膜の膨潤率はベンゼンより多少低下したが、破裂強度およびCl電流効率は添加しない膜と同様の傾向を示し、効果は殆ど見られなかった。

陰イオン交換膜合成時の膨潤溶媒に関しては、詳細には検討していないが、ベンゼン20wt%程度の添加で海水濃縮性能の比較的高い膜が得られた。架橋剤の添加はあるが、参考に溶媒の組成と得られた陰膜の性能を示すと、CMS:DVB:ベンゼン(重量比)=75:5:20、電気抵抗 $2.2\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、破裂強度 $3.6\text{Kgf/cm}^2$ 、膨潤率1.1%、Cl電流効率91.2%であった。

### 5.3 反応温度

反応温度20~60°CのSt·DVB(St:DVB:Bz=45:5:50)の反応時間とグラフト率の関係を図14に示した。初期グラフト率は反応温度とともに高くなった。また、最終到達グラフト率は50°Cに比べ30°Cおよび60°Cで高くなかった。この原因是、30°Cではラジカルの減衰が抑えられたため(7時間では最終到達率までは達していない)、60°Cでは重合速度が速くなつたためと考えられる。一般に反応温度が高くなるほどモノマーの拡散速度は速くなり、反応速度も速くなる。しかし、同時にラジカルの減衰速度も速くなるため、ラジカルを利用したグラフト反応速度は極大を示す温度がある。

反応温度50°Cおよび60°CのSt·DVB重合陽膜のグラフト率と電気抵抗の関係を図15に示した。60°Cでは50°Cより膜内のモノマー拡散が良くなり同じグラフト率

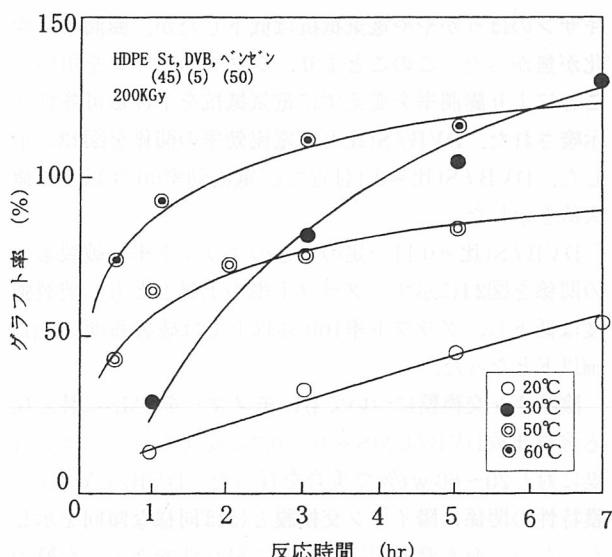


図14 反応温度とグラフト率の関係

では電気抵抗は低くなつた。また、30°C以下の膜は、グラフト率が高くても電気抵抗が高く、不均一でシリのある海水濃縮できない膜であった。これは、モノマーの拡散速度が低いため膜中心部までモノマーが届かず、グラフト鎖の濃度分布が両面で高く膜中央で低いわゆるM型構造になつたためと考えられる。

反応温度50°Cおよび60°CのSt·DVB重合陽膜の電気抵抗と破裂強度、および膨潤率の関係を図16に示した。また、Cl電流効率はいずれの温度条件の膜でも90~92%と高い値を示した。以上より、St·DVB重合において反応温度は表面層に官能基を入れたい場合(表面改質等)は30°C以下、電気抵抗がある程度低く、低膨潤率で濃縮性能の良い膜を得たい場合は、50°C~60°Cが適しているといえる。

反応温度30°C~50°CのCMSの反応時間とグラフト率

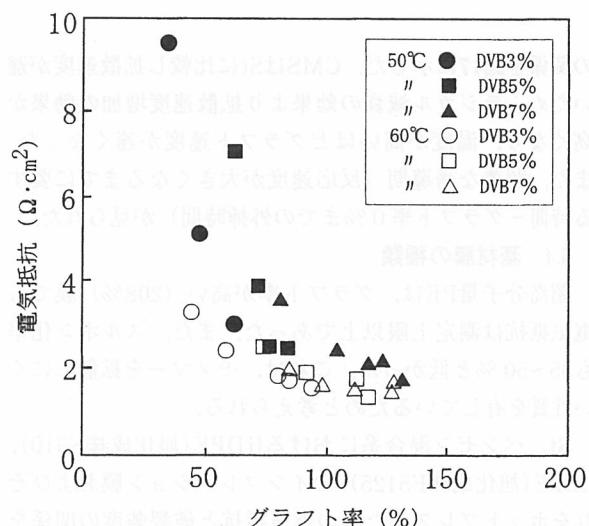


図15 反応温度を変えて合成した膜のグラフト率と電気抵抗の関係

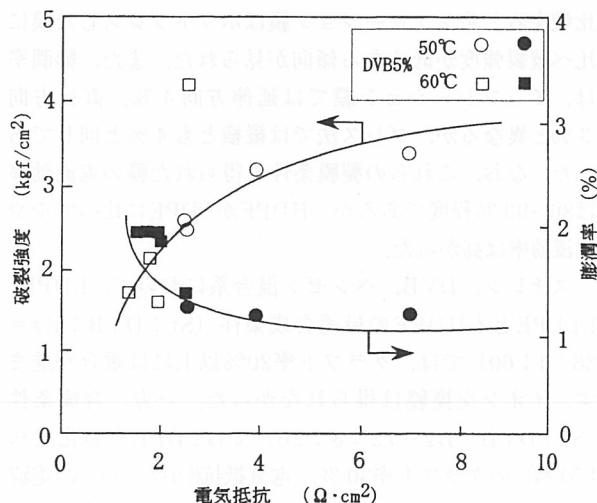


図16 反応温度を変えて合成した膜の電気抵抗と破裂強度および膨潤率の関係

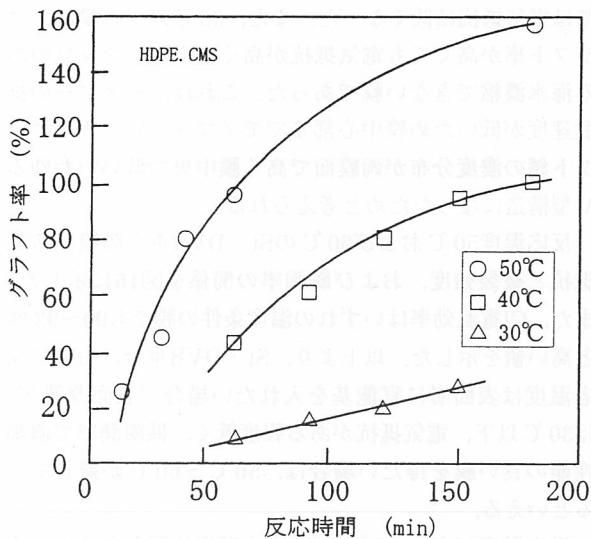


図17 CMSの反応温度とグラフト率の関係

の関係を図17に示した。CMSはStに比較し拡散速度が遅いため、ラジカル減衰の効果より拡散速度増加の効果が高くなり、温度が高いほどグラフト速度が速くなつた。また、顕著な誘導期（反応速度が大きくなるまでに要する時間—グラフト率0%までの外挿時間）が見られた。

#### 5.4 基材膜の種類

超高分子量PEは、グラフト率が高い（208%）膜でも電気抵抗は測定上限以上であった。また、スルホン化率も35~50%と低かった。これは、モノマーを拡散しにくい性質を有しているためと考えられる。

St、ベンゼン混合系におけるHDPE(旭化成株F510)、LDPE(旭化成株F5125)のインフレーション膜およびそれをホットプレスした膜の電気抵抗と破裂強度の関係を図18に示す。基材膜の比較では、HDPE膜はLDPE膜に比べて電気抵抗に対する破裂強度が高く、また製膜法を比較するとインフレーション膜はホットプレスした膜に比べ破裂強度が低くなる傾向が見られた。また、膨潤率は、インフレーション膜では延伸方向4%，直行方向3%と異なるが、プレス法では縦横とも4%と同じであった。なお、これらの製膜条件で得られた膜の電流効率は80~90%程度であるが、HDPEがLDPEに比べてやや電流効率は高かった。

スチレン、DVB、ベンゼン混合系において、LDPE、LLDPEともHDPEの最適合成条件（St:DVB:Bz=36:4:60）では、グラフト率20%以上には重合が進まず、イオン交換膜は得られなかった。一方、合成条件（St:DVB:Bz=72:8:20）ではLDPE（旭化成株F5125）のグラフト率30%，電気抵抗6.9Ω·cm<sup>2</sup>、Cl電流効率89%，破裂強度2.6kgf·cm<sup>2</sup>、膨潤率縦/横=1.2%/0.8%の膜が得られた。これは、最適条件とはいえないが、膜の種類によって条件を検討すれば、より性能の良い膜が得られることを意味している。

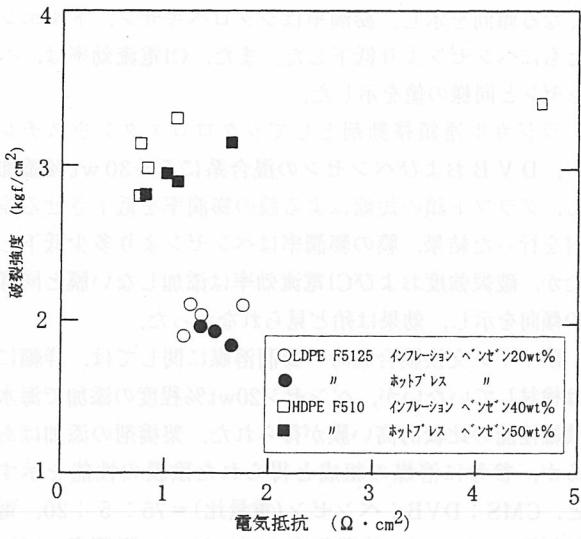


図18 基材膜を変えて合成した膜の電気抵抗と破裂強度の関係

能の良い膜が得られることを意味している。

#### 5.5 架橋

##### 5.5.1 DVBによる架橋

HDPEを基材膜として反応溶液組成をDVB/St=0~0.15で変化させ、ベンゼン溶媒に対し20~60wt%の範囲で重合を行つた。反応液中のDVB/St比と得られた膜の電気抵抗の関係を図19に示したが、DVB/St比が大きくなるとともに電気抵抗も大きくなる傾向が認められた。また膨潤率は図20に示すようにDVB/St比が大きくなるとともに低下することが認められた。図21に膜の電気抵抗と膨潤率の関係を示したが、よく相関しているのが分かる。反応時間1時間ではばらつきが見られるがこれは反応が均一に行われていないためである。

溶媒をベンゼンからシクロヘキサンに変えた場合のDVB/St比と電気抵抗の関係を図22に示した。シクロヘキサンのほうがやや電気抵抗は低下したが、膨潤率は変化が無かった。このことより、シクロヘキサンを用いることにより膨潤率を変えずに電気抵抗を下げる可能性が示唆された。DVB/St比とCl電流効率の関係を図23に示した。DVB/St比=0.1付近でCl電流効率90%以上の極大値を示した。

DVB/St比=0.11一定のときのグラフト率と破裂強度の関係を図24に示す。グラフト率の上昇とともに破裂強度は低下し、グラフト率100%以上では破裂強度3kgf/cm<sup>2</sup>以下となつた。

陰イオン交換膜についても、モノマーをCMSに替え反応溶液組成DVB/CMS=0~0.2に変化させベンゼン溶媒に対し20~60wt%で重合を行つた。DVB/CMS比と膜特性の関係は陽イオン交換膜とほぼ同様な傾向を示した。なお、海水濃縮用陰膜として最高性能を示した膜の合成条件は、反応溶液組成(CMS:DVB:Bz=75:5:

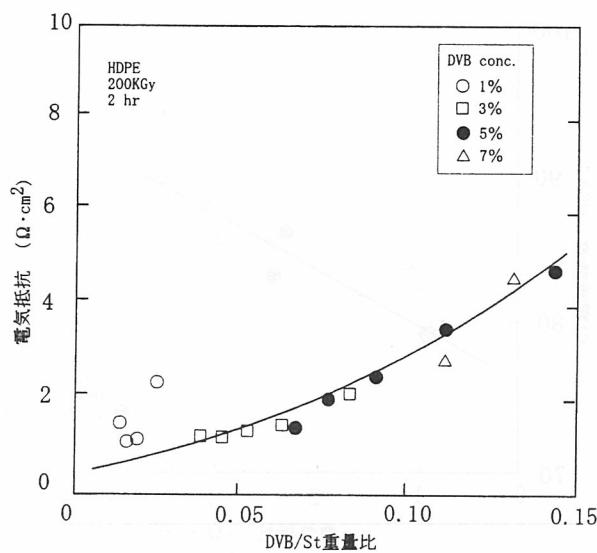


図19 DVB/St重量比と合成膜の電気抵抗の関係

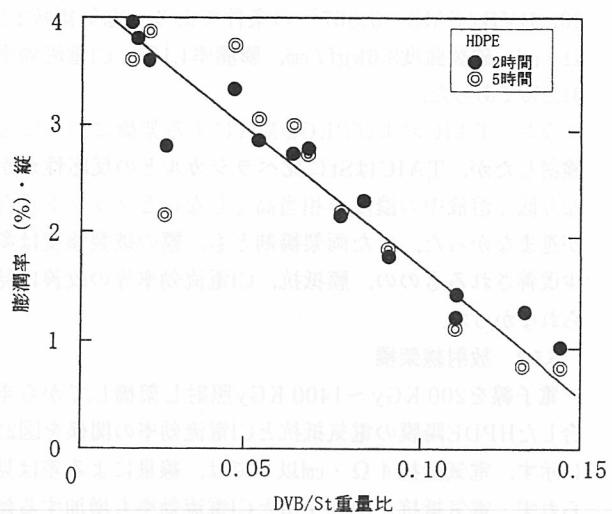


図20 溶媒のDVB/St重量比と合成した膜の膨潤率の関係

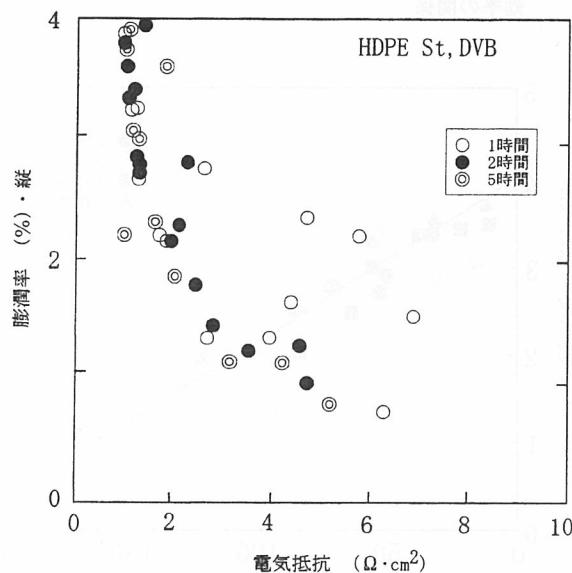


図21 電気抵抗と膨潤率の関係

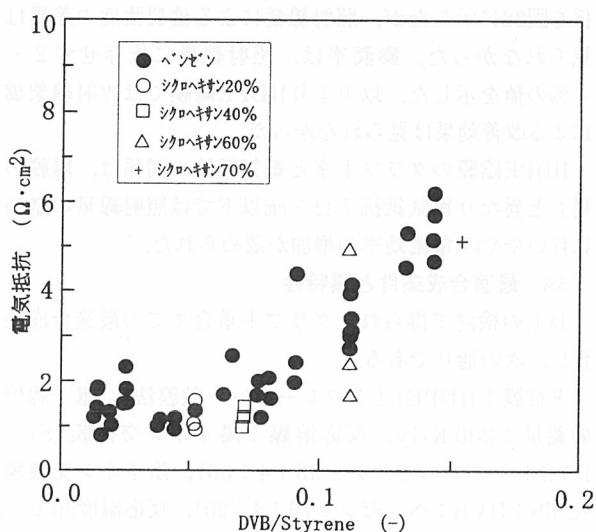


図22 膨潤溶媒を変えて合成した膜のDVB/S重量比と合成膜の電気抵抗の関係

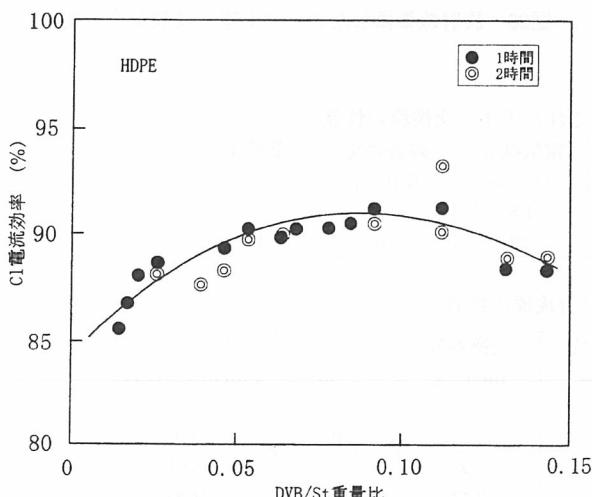


図23 DVB/St重量比と膜のCl電流効率の関係

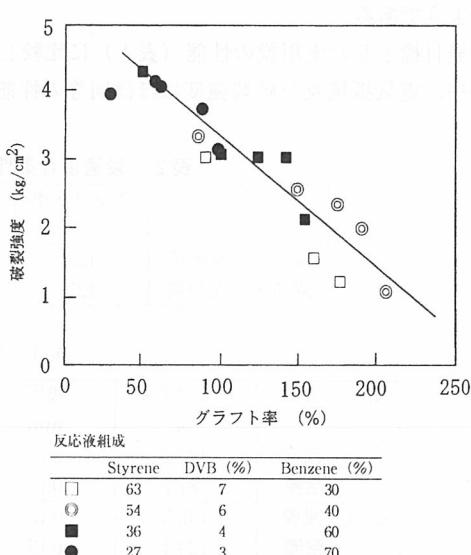


図24 DVB/St = 0.11として合成した膜のグラフト率と破裂強度の関係

20, DVB/CMS = 0.067) の条件であり、電気抵抗 $2.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 破壊強度 $3.6 \text{kgf/cm}^2$ , 膨潤率 $1.1\%$ , Cl電流効率 $91.2\%$ であった。

なお、TAICおよびPEGDMAによる架橋についても検討したが、TAICはStに比べラジカルとの反応性がかなり低く溶液中の濃度を相当高くしないとグラフト重合が進まなかった。また両架橋剤とも、膜の破壊強度は多少改善されるものの、膜抵抗、Cl電流効率等の改善は見られなかった。

### 5.2.2 放射線架橋

電子線を $200 \text{ kGy} \sim 1400 \text{ kGy}$ 照射し架橋してから重合したHPDE陽膜の電気抵抗とCl電流効率の関係を図25に示す。電気抵抗 $4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下では、線量による差は見られず、電気抵抗が増加するとCl電流効率も増加する傾向が見られた。HDPE陽膜のグラフト率と破壊強度の関係を図26に示したが、照射線量による破壊強度の差異は見られなかった。膨潤率は、照射線量に依存せず $2 \sim 4\%$ の値を示した。以上よりHDPE陽膜では放射線架橋による改善効果は見られなかった。

HDPE陰膜のグラフト率と電気抵抗の関係は、陽膜の場合と異なり電気抵抗 $7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下では照射線量の増加に伴いややCl電流効率の増加が認められた。

### 5.6 最適合成条件と膜特性

以上の検討で得られたグラフト重合までの最適合成条件は、次の通りである。

基材膜：HDPE(インフレーション製膜法), 電子線照射線量： $200 \text{ kGy}$ , 反応溶媒：陽イオン交換膜(St:DVB:シクロヘキサン = 36:4:60), 陰イオン交換膜(CMS:DVB:ベンゼン = 76:4:20), 反応温度 $50^\circ\text{C}$ . 最適合成条件での膜試作プロセスを図27に示す。また得られた陽イオン交換膜および陰イオン交換膜の特性は表2のようである。

開発目標とした実用膜の性能(表1)に比較し、Cl電流効率、電気抵抗及び破壊強度はほぼ同等の性能を示し

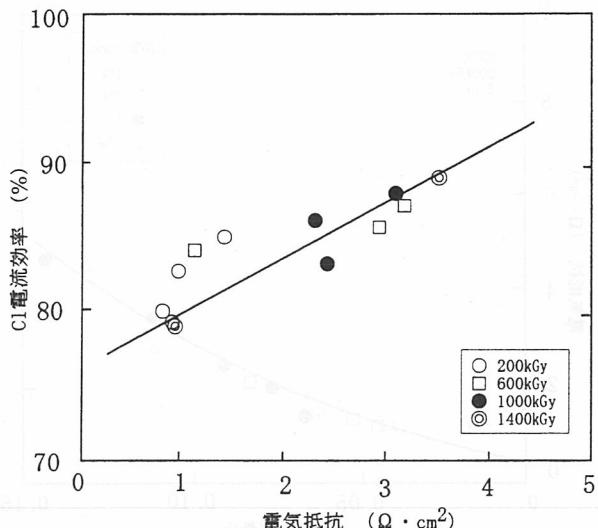


図25 放射線架橋した陽イオン交換膜の電気抵抗とCl電流効率の関係

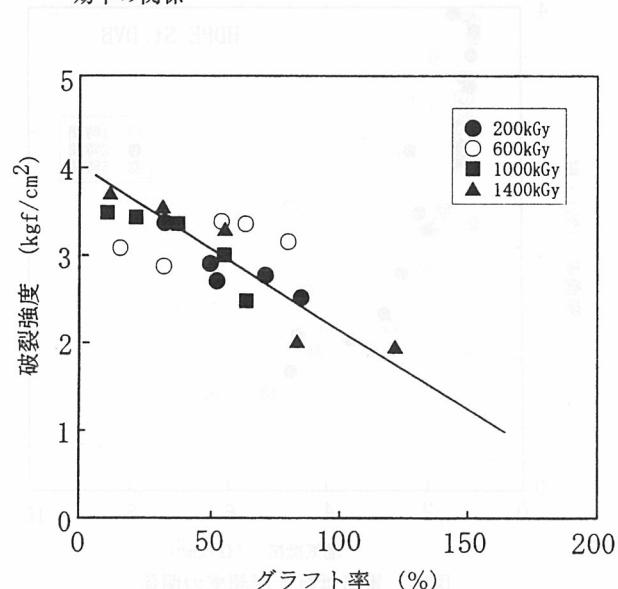


図26 放射線架橋したグラフト率と破壊強度の関係

表2 最適重合条件により合成されたイオン交換膜の性能

	グラフト率 %	Cl電流効率 %	電気抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	破壊強度 $\text{kgf/cm}^2$	膨潤率 %
陽イオン交換膜	123	92.8	1.8	3.1	1.4
陰イオン交換膜	127	91.2	2.2	3.6	1.1

表3 実用膜および合成膜の性質

No	グラフト率 %	膜厚 mm	電気抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	交換容量 meq/g	含水率 %	交換基濃度 meq/g · H <sub>2</sub> O
Case 1 陽膜 陰膜	102.4 87.1	0.14 0.13	2.09 3.05	2.86 2.23	36.5 19.5	7.83 11.42
Case 2 陽膜 陰膜	140.5 124.4	0.15 0.13	2.39 2.84	2.92 2.43	34.2 22.4	8.54 10.85
実用膜K-172 A-172	— —	0.12 0.14	2.05 1.90	1.55 1.83	25.0 24.5	6.20 7.55

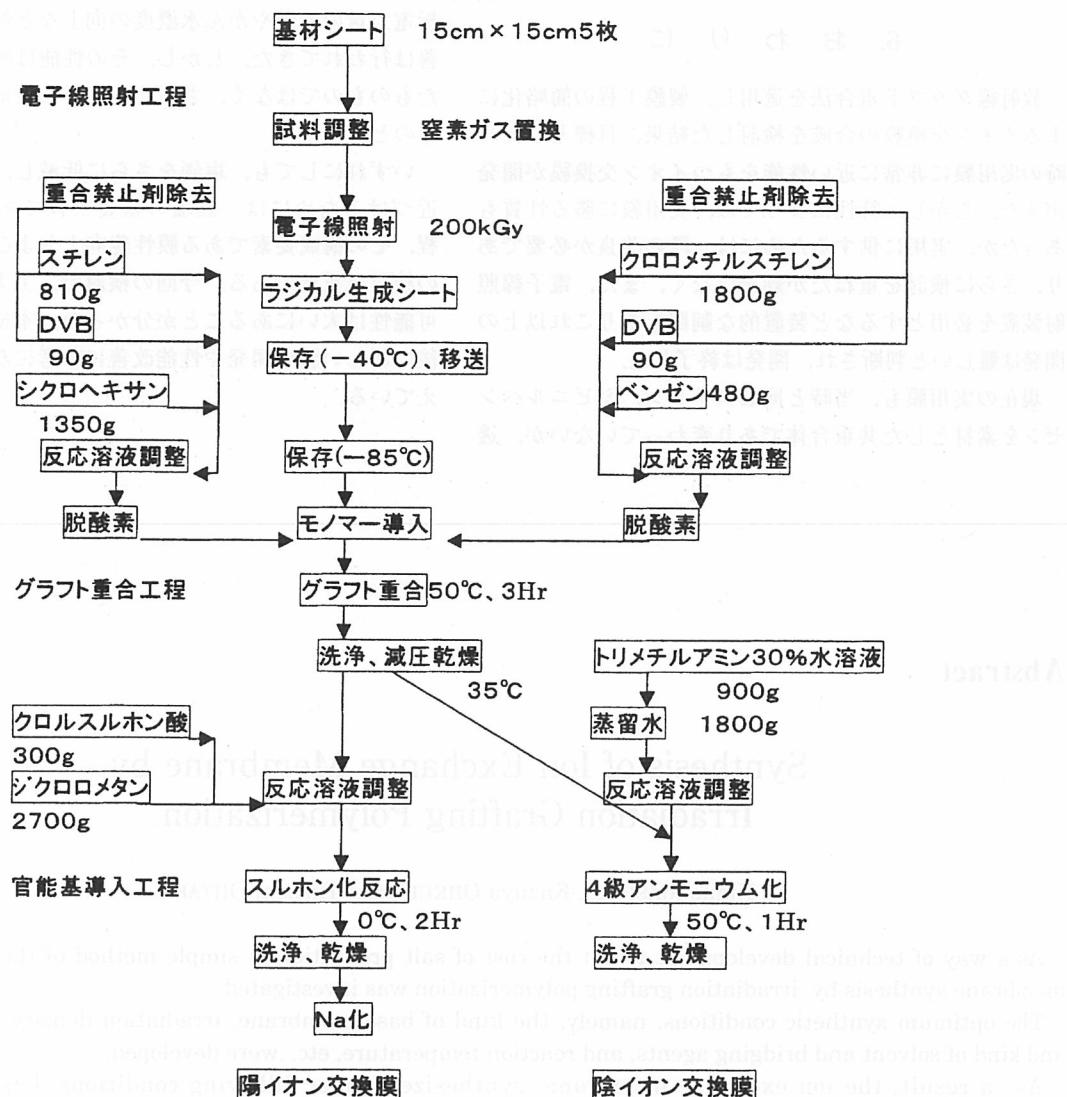


図27 最適合成条件によるイオン交換膜の合成法

たが、膨潤率は両膜とも目標水準に達しなかった。膨潤率の改善については更に検討を進めたが、本性能を超える結果は得られなかった。

### 5.7 海水濃縮成績

HDPEを基材膜としてDVBにより架橋を行って得られた合成膜の性質（表3）と海水濃縮成績について実用膜（旭化成株K-172, A-172）と比較した結果の一例を図28に示す。なお、膜の重合条件は上記した最適条件と全く同じ条件ではない。海水濃縮試験は、2.3.7の装置および方法で行った。

Case1, Case2とも実用膜の組み合わせに比較し、やや高濃度のかん水が得られたが、電流密度が高くなるとともにCl電流効率は低下する傾向が見られた。

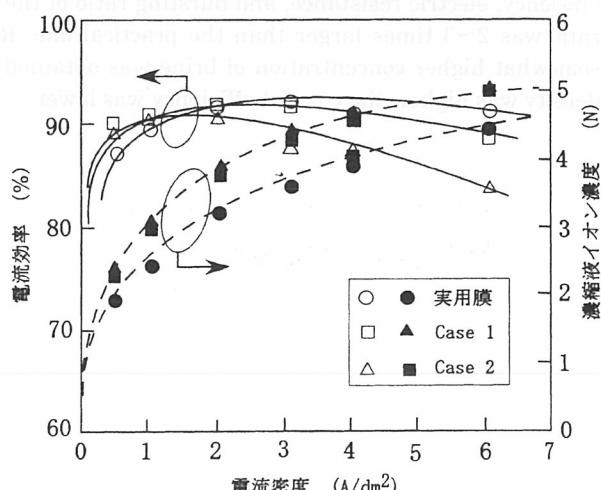


図28 合成膜および実用膜の海水濃縮特性

## 6. おわりに

放射線グラフト重合法を適用し、製膜工程の簡略化によるイオン交換膜の合成を検討した結果、目標とした当時の実用膜に非常に近い性能をもつイオン交換膜が開発出来た。しかし、特性によっては、実用膜に勝る性質もあったが、実用に供するためには一段の改良が必要であり、さらに検討を重ねたが効果はなく、また、電子線照射装置を必用とするなど装置的な制限もありこれ以上の開発は難しいと判断され、開発は終了した。

現在の実用膜も、当時と同じスチレン、ジビニルベンゼンを素材とした共重合体であり変わっていないが、透

析電力量の低減やかん水濃度の向上など性能の面での改善は行われてきた。しかし、その性能は画期的に向上したものではなく、さらなる改善の余地、必要があるものと考える。

いずれにしても、塩価をさらに低減し、輸入塩価格に近づけるためには、製塩の重要な工程である海水濃縮工程、その構成要素である膜性能向上および膜価格の低減の検討は重要である。今回の検討で、工夫をすればその可能性は大いにあることが分かった。本検討の内容が今後の新しい膜の開発や性能改善に参考になれば幸いと考えている。

## Abstract

### Synthesis of Ion Exchange Membrane by Irradiation Grafting Polymerization

Kimio MASHIKO, Kazuya OHKUBO and Hisashi OHTAKA

As a way of technical development to cut the cost of salt production, a simple method of the ion exchange membrane synthesis by irradiation grafting polymerization was investigated.

The optimum synthetic conditions, namely, the kind of base membrane, irradiation density, concentration and kind of solvent and bridging agents, and reaction temperature, etc., were developed.

As a result, the ion exchange membrane synthesized under following conditions; base membrane, HDPE(fabricated by the inflation method), irradiation density, 200KGy, reaction solvent, cation exchange membrane (St:DVB:cyclohexane=36:4:60), anion exchange membrane (CMS:DVB:benzene=76:4:20), and reaction temperature 50°C, exhibited the best properties.

The properties of the developed membrane compared with the practical one were as follows. The Cl current efficiency, electric resistance, and bursting ratio of the membrane were almost the same, however, the swelling ratio was 2~3 times larger than the practical one. Regarding the concentration performance of seawater, a somewhat higher concentration of brine was obtained compared with the practical one, but when the current density was higher, the current efficiency was lower.