

# グラフト高分子鎖に導入した官能基周囲にある水の挙動解析 グラフト重合により得られるイオン交換膜のミクロな構造変化

*Structural analysis of ion-exchange membranes prepared by  
radiation-induced graft polymerization*

齋藤 恭一<sup>1)</sup> 三好 和義<sup>1)</sup> 元川 竜平<sup>2)</sup> 小泉 智<sup>2)</sup>

Kyoichi SAITO Kazuyoshi MIYOSHI Ryuhei MOTOKAWA Satoshi KOIZUMI

<sup>1)</sup>千葉大学大学院 工学研究科 共生応用化学専攻 <sup>2)</sup>日本原子力研究開発機構  
先端基礎技術研究センター ソフトマター中性子散乱研究グループ

高密度ポリエチレンフィルムに電子線を照射した後、グリシジルメタクリレート<sup>s</sup>のグラフト重合を経て、その後トリメチルアンモニウム基を導入することによってアニオン交換膜を作製した。モデル海水の電気透析試験をおこなった結果、製塩産業において電気透析用に用いられている市販のアニオン交換膜と比較して、高い海水濃縮度および低い膜抵抗を示すアニオン交換膜を作製した。X線回折、中性子小角散乱、小角X線回折、および示差走査熱量を測定することにより、グラフト重合およびイオン交換基導入に伴う物性の変化を追跡した。

キーワード：放射線グラフト重合，イオン交換膜，製塩，

## 1. 目的

2002年から食塩の輸入が自由化されたことにより、イオン交換膜法に頼る日本の塩事業は、国際競争力を高める必要があり、低価格かつ高性能なイオン交換膜の合成法が求められている。本研究では安価なフィルムを基材にして電子線グラフト重合法によるイオン交換膜の作製法を提案する。

本研究の目的は次の3点である。1) 高密度ポリエチレンを基材としたアニオン交換膜の作製、2) 作製したアニオン交換膜を使ったモデル海水の濃縮、および3) グラフト重合および官能基導入に伴うミクロな構造変化の追跡である。

## 2. 方法

### 物性の測定に用いるイオン交換膜の作製と性能

高密度ポリエチレンフィルム (HDPE) 製フィルムを基材に用いて、GMAのグラフト重合およびそれに続くアニオン交換基導入反応によって、4級アンモニウム塩型アニオン交換膜を作製した (図1)。4級アンモニウム塩基の導入反応に用いる試薬としてトリメチルアンモニウム塩酸塩を使った。グラフト重合およびアニオン交換基 (ここでは、トリメチルアンモニウム塩基、以後、TMA基と略記) 導入での反応条件を、表1にまとめて示す。

表1 イオン交換膜の作製条件のまとめ

	GMA のグラフト重合	TMA 基の導入
反応溶液	10 vol% GMA / toluene (DVB: 1 mol% <sup>*</sup> )	0.5 M TMA (pH 12)
反応温度	40°C	60°C
反応時間	7-30 min	6 h

\* 10 vol% GMA のモル濃度 ;  
0.68 mol/L に対する DVB の濃度  
を表す

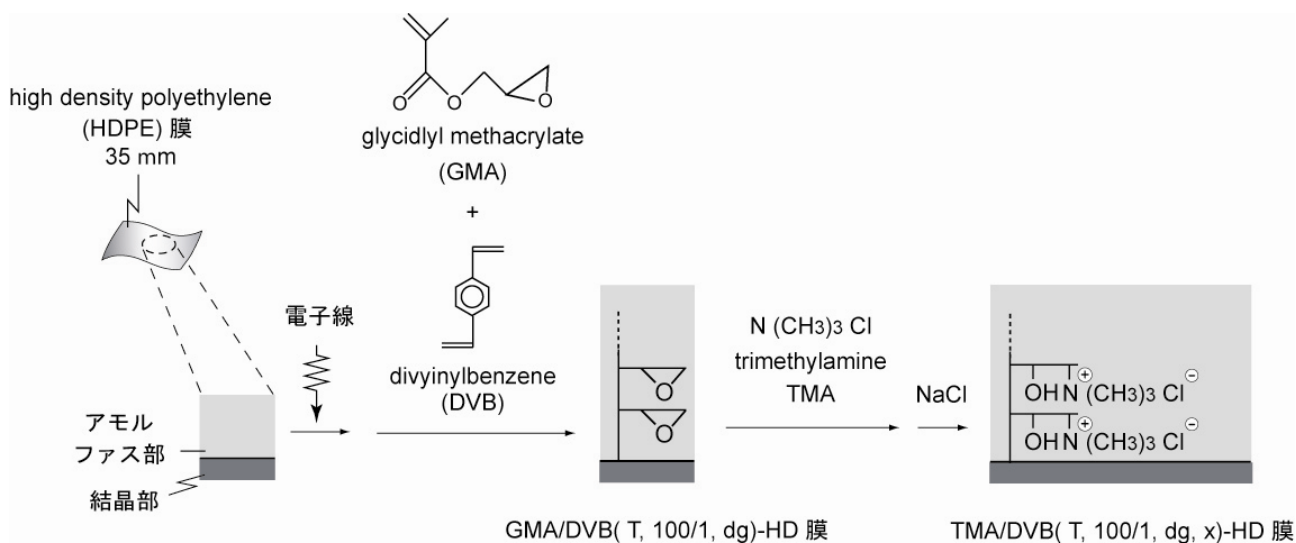


図1 高密度ポリエチレン基材から作製したイオン交換膜の作製経路

まず、グラフト重合によって得られる膜を GMA/DVB(T, dc, dg)-HD 膜と呼ぶ。ここで、( ) 中の、T, dc, および dg は、それぞれ重合溶媒 (ここではトルエン)、DVB の仕込み濃度、およびグラフト率を示す。DVB の濃度を GMA の濃度に対して 1 mol% としたので、dc = 100/1 と表記した。HD は高密度ポリエチレンを表す。グラフト重合の後、引き続き、TMA 基を導入した膜を TMA/DVB(T, dc, dg, x)-TP 膜と呼ぶ。ここで、x はイオン交換基密度を表す。

作製したアニオン交換膜を使って、表 2 に示す条件で電気透析を行った、その中で、現状ラインを超え、しかもかん水濃度が最も高かったイオン交換膜は、TMA/DVB(T, 100/1, 33, 1.2)-HD 膜であった (図 2)。このアニオン交換膜について、さまざまな物性の測定を行った。

表2 イオン交換膜を使った電気透析での条件

対膜	アニオン交換膜セレミオン ASA カチオン交換膜セレミオン CSO
モデル海水	0.5 M NaCl (25°C)
極液	0.25 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (25°C)
流速	6 cm/s
電流密度	30 mA/cm <sup>2</sup>
有効面積	8 cm <sup>2</sup>

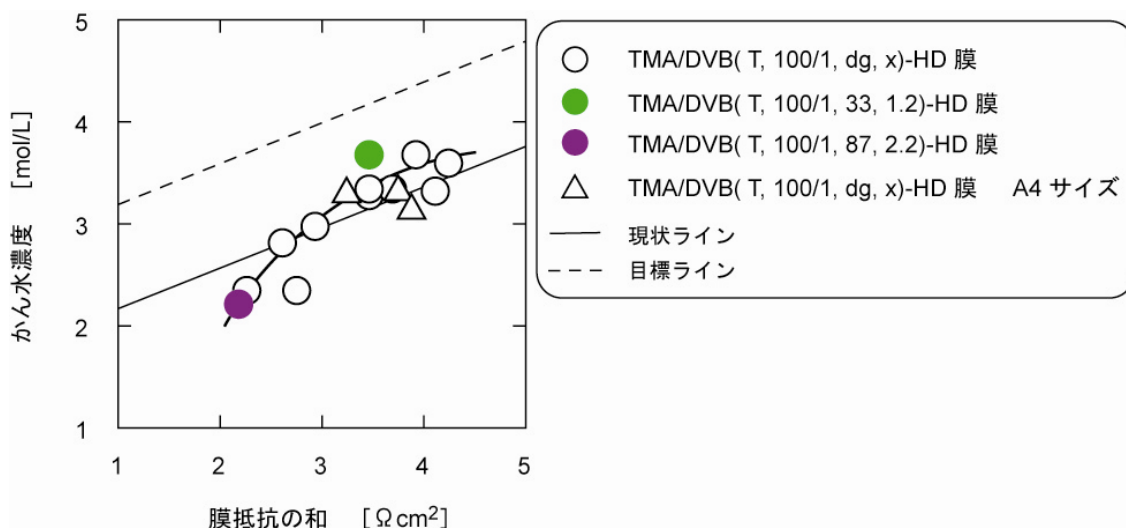


図2 作製したアニオン交換膜と現行のアニオン交換膜との電気透析性能の比較

X線回折 (XRD), 小角中性子散乱 (SANS), および小角X線散乱 (SAXS) 測定

X線回折または中性子小角散乱の測定装置の概略図およびピーク位置から格子間距離を求める Bragg の反射条件について、それぞれ図 3(a)および(b)に示す。(a)で、X線回折の角度  $2q$  はX線源から検出器に向かってひく垂線となす角度を表す。また、中性子散乱の散乱ベクトル  $q$  は検出器の中心からの距離を表す。

XRD, SANS, および SAXS の測定条件を表 3 にまとめて示す。これらの方法で得られる結晶構造の物性を図 4 に示す。XRD のピーク位置から結晶子の折りたたみ間隔を、また、ピークをガウス曲線に近似し、その半値幅から結晶子径を算出できる。SANS および SAXS のピーク位置から結晶子の周期間隔を算出できる。

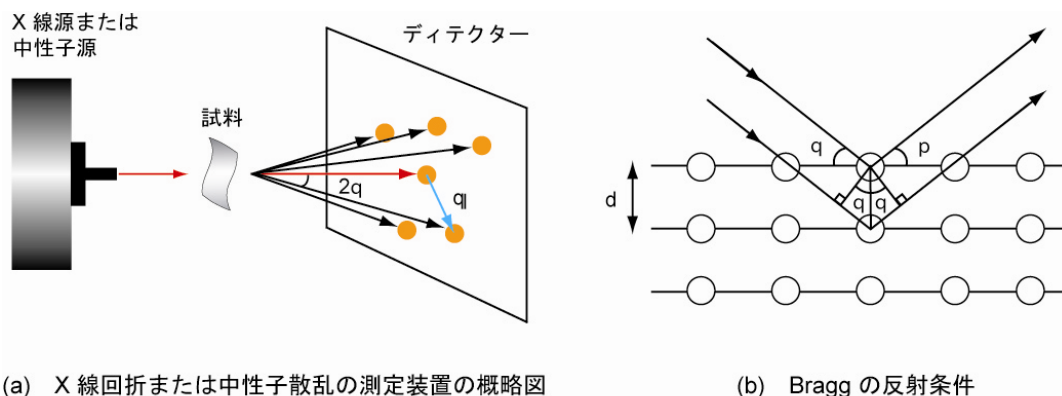


図3 X線回折 (XRD) または小角中性子散乱 (SANS) の測定装置

表 3 XRD, SANS, および SAXS の測定条件のまとめ

	XRD	SAXS	SANS
線源	X線:Cu Ka 線	X線:Cu Ka 線	冷中性子線
波長	0.154 nm	0.154 nm	0.4 nm
測定物質雰囲気	dry	dry	D <sub>2</sub> O
測定時間	3000 sec	1800 sec	1800 sec

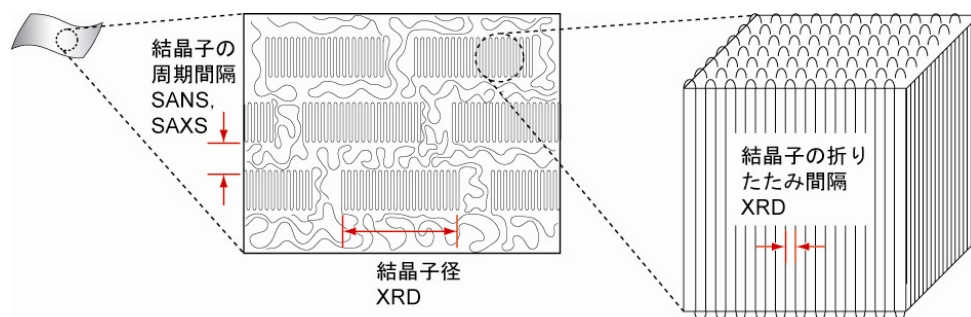


図4 XRD, SANS, および SAXS のピークから算出される結晶構造の格子間距離

### 示差熱分析 (DSC)

DSC 測定装置の概略を図5に示す。また、DSC の測定条件を表4に示す。DSC は、試料および基準物質の温度を一定のプログラムに従って変化させる。このときの両物質に対する熱流の入力の差を温度の関数として出力することができる。ここでは、結晶部の融解熱量および結晶化熱量を測定した。

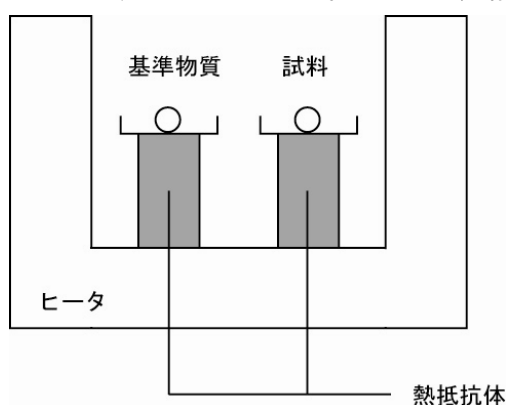


表4 DSC 測定の条件

基準物質	Al
測定物質の状態	dry
測定雰囲気	N <sub>2</sub>
昇温速度	10°C/min
冷却方法	25°Cから-100°C 液体窒素

図5 DSC の測定装置

## 3. 研究成果

### XRDからの結晶子の折りたたみ間隔および結晶子径の算出

つぎの3種類の膜についてXRDのプロファイルを図6の①-③に示す。①:HDPE膜, ②:GMA/DVB(T, 100/1, 33)-HD膜, ③:②から作製された, かん水濃度が最も高かったアニオン交換膜 TMA/DVB(T, 100/1, 33, 1.2)-HD膜。HDPE膜(①)の回折ピーク位置  $2q = 21^\circ$  から算出した結晶子の折りたたみ間隔は 0.42 nm であった。半値幅  $0.18^\circ$  から算出した結晶子径は 45 nm であった。GMA/DVB-HD膜②およびTMA/DVB-HD膜③の回折ピーク位置  $2q = 21^\circ$  から算出した結晶子の折りたたみ間隔は 0.42 nm であった。グラフト重合後も, アニオン交換基導入後も, 結晶子の折りたたみ間隔は変わらず 0.42 nm で一定であった。②および③の半値幅  $0.19^\circ$  から算出した結晶子径は 43 nm であった。一方, グラフト重合を経て結晶子径は 45 nm から 43 nm に減少した。アニオン交換基導入後の結晶子径は 43 nm で一定であった。

グラフト重合およびアニオン交換基導入の後でも結晶子の折りたたみ間隔が一定であることから結晶子内部にグラフト鎖が付与されないことを確認できた。結晶子表面に付与されたグラフト鎖が外側から折りたたみ構造を崩したためであると推察される。

### SANSおよびSAXSからの結晶子の周期間隔の算出

XRD の測定に採用した同一の3種類の膜について SANS のプロファイルを図7の①-③に示す。①では散乱ピークが観測されなかったのに対して、②および③では散乱ピークが観測された。これは、結晶子表面にグラフト鎖が付与されたことにより、結晶部および非結晶部のコントラストが明確になり散乱ピークが観測されるためである。

②および③の散乱ピーク位置  $q = 0.023 \text{ \AA}^{-1}$  および  $0.018 \text{ \AA}^{-1}$  から算出した結晶部の周期構造は、それぞれ 27 および 37 nm であった。導入されたアニオン交換基が重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) によって膨潤するためであると推察される。

SAXS および SANS から算出した GMA/DVB(T, 100/1, dg)-HD 膜の結晶子の周期間隔を図8に示す。グラフト率の増加に伴い、結晶子の周期間隔は増加した。結晶子表面に付与されたグラフト鎖が結晶子の周期間隔を押し広げたためであると推察される。

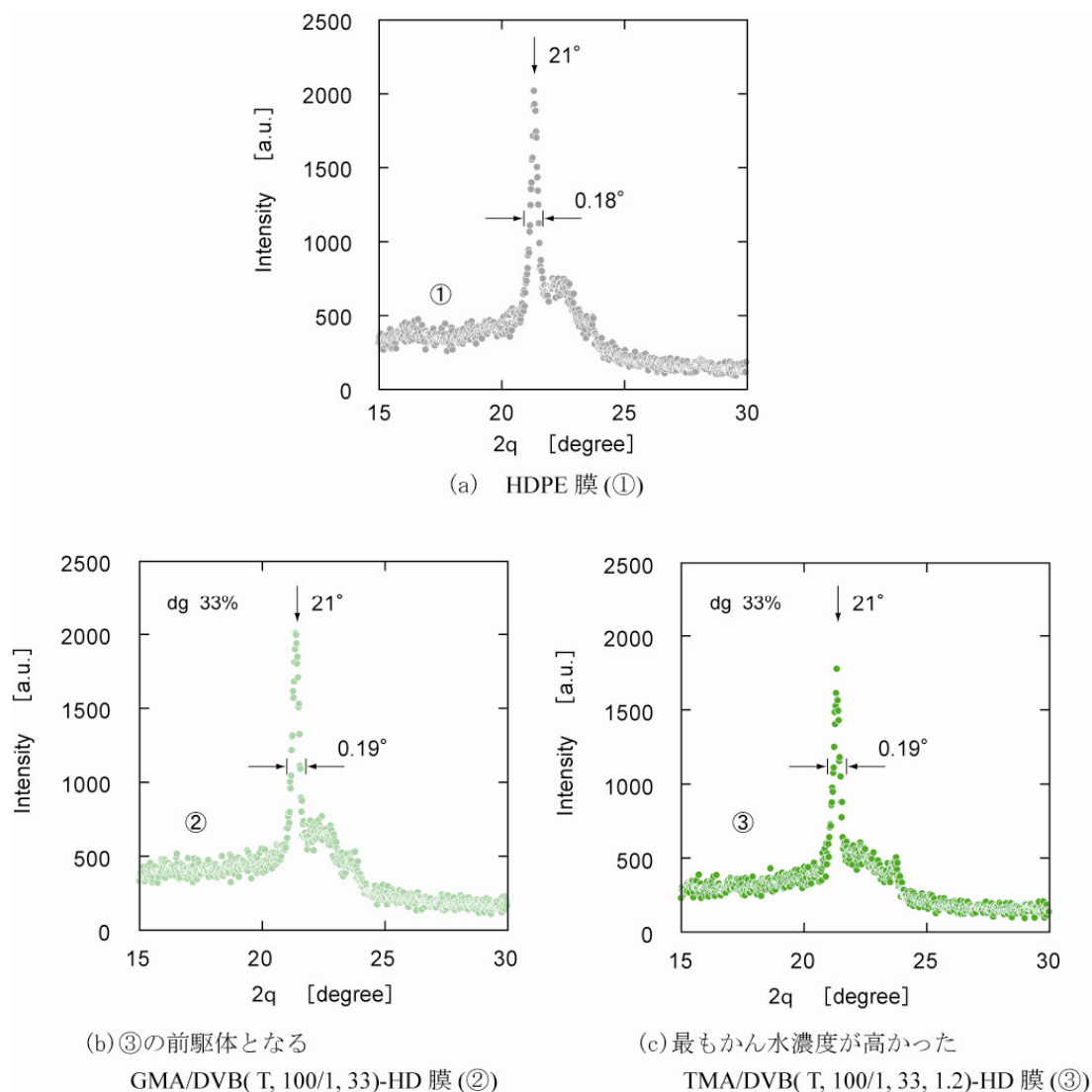
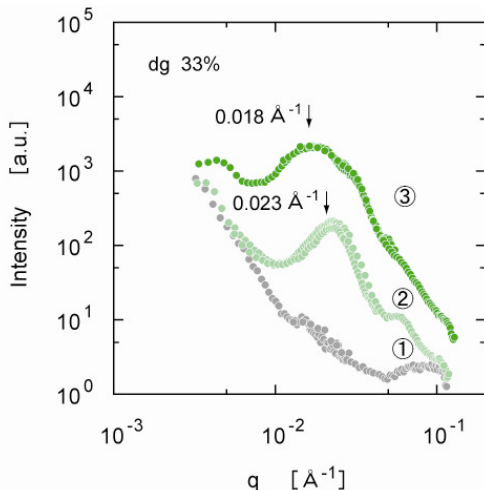


図6 XRDによる膜の評価



- ①: 基材 (HDPE膜)
- ②: ③の前駆体となる GMA/DVB(T, 100/1, 33)-HD 膜
- ③: 最もかん水濃度が高かったTMA/DVB(T, 100/1, 33, 1.2)-HD 膜

図7 さまざまな膜の SANS

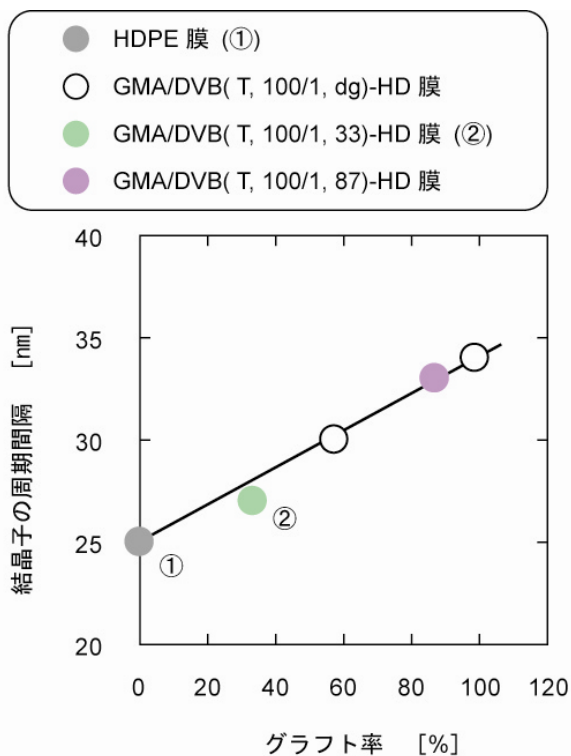


図8 GMA/DVB(T, 100/1, dg)-HD 膜の結晶子の周期構造とグラフト率との間隔

DSCからの融解熱量および結晶化熱量

DSC によって測定した融解熱量は、結晶部の折りたたみ構造が崩れるときの熱量である。また、結晶性高分子を急冷すると非結晶部が結晶化しきれない状態でガラス状態となる。温度を上げてガラス転位点を越えると、急冷したときに結晶化しきれなかった非結晶部が結晶化する。結晶化熱量はこのときの熱量である。結晶部の様子を図9に示す。

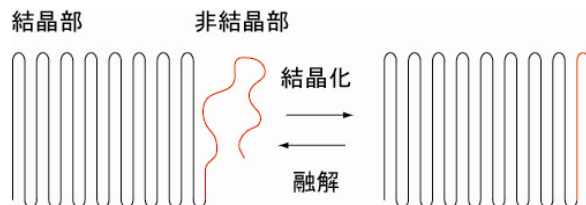


図9 結晶部の融解および結晶化のモデル図

グラフト重合およびイオン交換基導入で得られた膜の DSC の結果を図10に示す。まず、①から②への変化、すなわちグラフト重合によって融解ピークは 131℃から 129℃と低温側へ移動した。結晶化ピークは -23℃から -29℃と低温側へ移動した。つぎに、②から③への変化、すなわち、イオン交換基を導入しても融解ピ

ークも、結晶化ピークも、それぞれ 129°C、-29°Cにおいて一定のままであった。

グラフト率の増加に伴い、結晶部および非結晶部の重量あたりの融解熱量は減少した。グラフト鎖の増加に伴い単位重量あたりの結晶部の量が減少するためである。結晶部の重量で補正した融解熱量は 290 J/g において一定であった(図 11)。したがって、結晶部内部にグラフト鎖が付与されていないことを確認できた。一方、グラフト率の増加に伴い、結晶部および非結晶部の重量あたりの結晶化熱量は減少した。同様に、非結晶部の重量で補正した結晶化熱量も減少した。結晶部に付与されたグラフト鎖の増加に伴い、非結晶部が結晶化されなくなったためであると推察される。

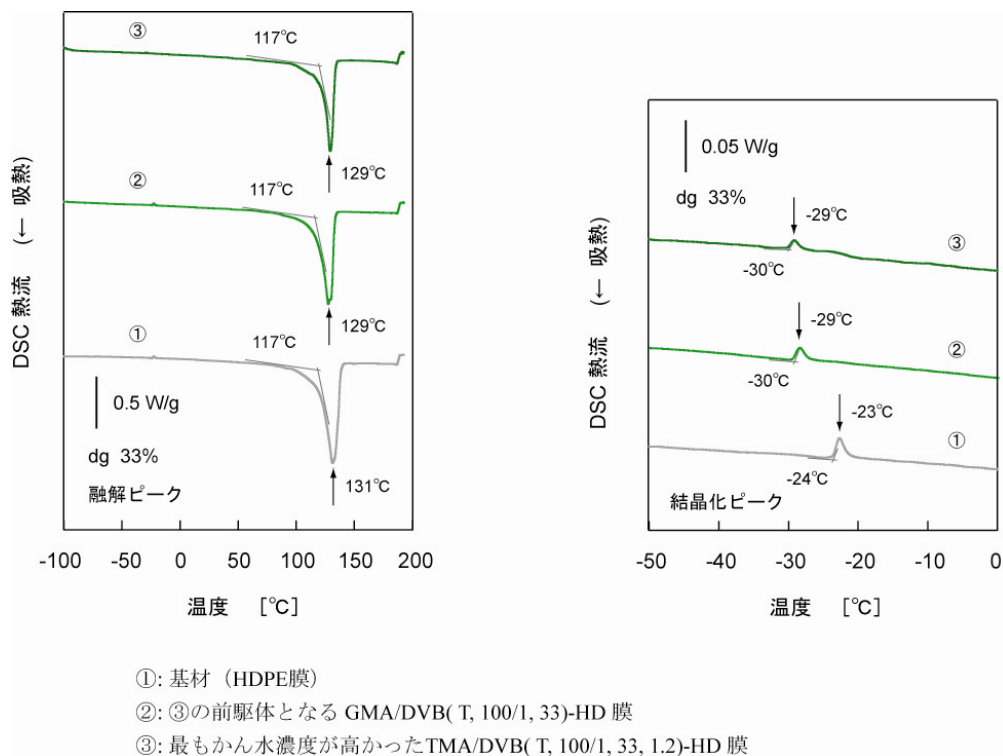


図 10 DSC による膜の評価

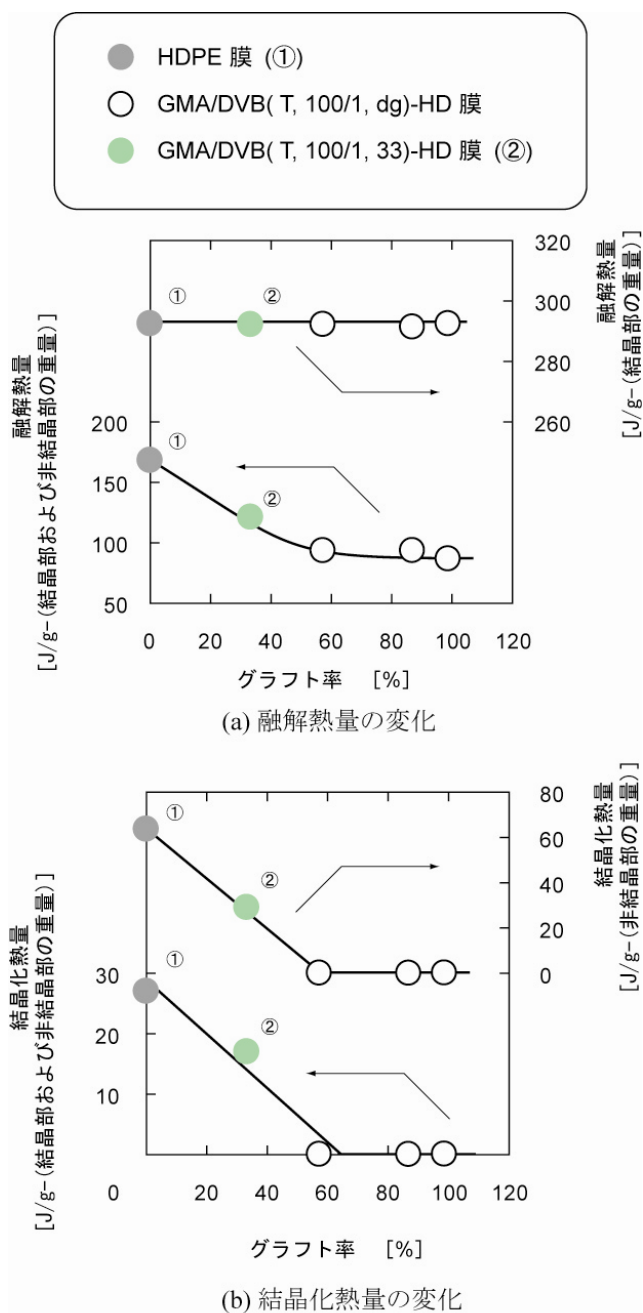


図 11 GMA/DVB(T, 100/1, dg)-HD 膜の融解熱量および結晶化熱量

#### 4. 結論

現行の製塩用イオン交換膜の電気透析性能を超え、しかも工業規模での膜製造を実施できる“次世代”製塩用イオン交換膜を放射線グラフト重合法を適用して開発する研究を進め、つぎの結論を得た。

(1) 高密度ポリエチレン製フィルムを基材にして、エポキシ基をもつモノマーであるグリシジルメタクリレートと、架橋剤であるジビニルベンゼンとをモル比で1/100の割合で共グラフト重合した。その後、付与したグラフト鎖中のエポキシ基の一部をトリメチルアンモニウム塩基およびスルホン酸基に変換した。得られたアニオンおよびカチオン交換膜の組み合わせによってモデル海水を使った電気透析を行い、現行のイオン



交換膜の組み合わせに比べて、かん水濃度を93%まで維持し、膜抵抗を77%に減少させることができた。

(2) 高密度ポリエチレンを材質とする非多孔性フィルムの内部にまでグラフト鎖を侵入させ、イオンの透過通路を作るというのが本研究のイオン交換膜作製の原理である。この作製に伴う高分子構造の変化を、X線回折(XRD)、小角中性子散乱(SANS)、小角X線散乱(SAXS)、および示差熱分析(DSC)という手法によって明らかにした。基材中の結晶子内部にはグラフト鎖は付与されず、結晶子表面に付与されたグラフト鎖が、外側から折りたたみ構造を崩しながら、結晶子の周期間隔を押し広げることが推察された。

## 5. 引用(参照)文献等

- (1) T. Nagatani, and N. Yoshikawa, Permeability of zinc ions across ion-exchange membrane of ion-exchange electro dialyzer, *J. Membr. Sci.*, **275**, 37-45(2007).
- (2) T. Seto, H. Kawate, and R. Komori, Development of ion exchange membrane technology, *Desalination*, **22**, 495-504(1977).
- (3) T. Yamabe, Present status of electro dialysis in Japan, *Desalination*, **23**, 195-202(1977).
- (4) S. Tsuneda, K. Saito, H. Mitsuhara, and T. Sugo, Novel ion-exchange membranes for electro dialysis prepared by radiation-induced graft polymerization, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3659-3663(1995).
- (5) W. Lee, T. Oshikiri, K. Saito, K. Sugita, and T. Sugo, Comparison of formation site of graft chain between nonporous and porous films prepared by RIGP, *Chem. Mater.*, **8**, 2618-2621(1996).
- (6) R. Motokawa, M. Annaka, T. Nakahira, and S. Koizumi, Small-angle neutron scattering study on microstructure of poly(N-isopropylacrylamide)-block-poly(ethylene glycol) in water, *Colloids Surf. B: Biointerf.*, **38**, 213-219(2004).