

# 新しい放射線グラフト重合法による非対称構造膜の作製

国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構 澤田 真一\*

## 1 はじめに

バイポーラ膜とは、カチオン交換層とアニオン交換層からなる高分子膜である。この膜の特徴は、両交換層の界面で水解離 ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ) または水生成 ( $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) が起こることである。水解離反応を活用した技術としては、中性塩から酸・アルカリを生成するためのバイポーラ膜電気透析がある<sup>1)</sup>。一方、水生成反応の活用技術として、バイポーラ膜を用いた自己加湿型燃料電池が最近提案されている<sup>2)</sup>。従来のバイポーラ膜は、別個のカチオン交換膜とアニオン交換膜を貼合して作製されることから、高温での使用時、カチオン/アニオン交換膜の接着性は弱化し、場合によっては両者が剥離してしまう。そのため、両交換膜の接着性向上を目的とした研究開発が盛んに行われている<sup>3,4)</sup>。

カチオン交換膜やアニオン交換膜の作製法の一つとして、放射線グラフト重合法がある。この手法では、基材高分子膜への放射線照射によるラジカル生成後、照射膜を適当なモノマー溶液に浸漬する。モノマーは膜内に浸透しながらラジカルを起点としてグラフト重合される。グラフト鎖の導入領域は膜の両表面から内部へと拡大し、やがて膜全体を均一に占める。所定の化学反応でグラフト膜にカチオン交換基またはアニオン交換基を付与すれば、それぞれカチオン交換膜とアニオン交換膜を得られる。

以上の背景をふまえて著者は、従来の放射線グラフト重合法とは違い、基材高分子膜の両面から各々異なるモノマーを同時にグラフト重合するという新しい手

法（放射線非対称グラフト重合法）を駆使し、新規バイポーラ膜の創出を試みた。本手法では、基材膜内部で異種グラフト領域を直接接触させて二層構造を形成し、二層のそれぞれにカチオン、アニオン交換基を付与する。グラフト重合時、一方には親水性、他方には疎水性のモノマーと溶媒を用い、膜内部で両グラフト領域の相分離をうながす。これによってカチオン/アニオン交換層を明確に分離できると考えた。本新規バイポーラ膜では、両交換層を構成するグラフト鎖は全て基材高分子主鎖に共有結合されているので、従来膜のようなカチオン/アニオン交換膜の剥離分解は原理的におこらない。さらに、両交換層は接着剤などを介さず直接接合されるため、界面での水解離・水生成抵抗の大幅な減少を期待できる。

## 2 実験

Figure 1 にバイポーラ膜の作製手順を示す。はじめに、基材膜であるエチレン・テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) に対し、Ar 雰囲気下で  $\gamma$  線を 15 kGy 照射した。照射膜を空気中に曝露してから 2 室型セルの中央に配置した。セルの左室にスチレンスルホン酸ナトリウム (SSS) とアクリル酸 (AA) の混合水溶液、右室にクロロメチルスチレン (CMS) のキシレン溶液を注入した。セルを 60 °C の恒温槽内に 6 時間保置し、膜の左側から SSS と AA、右側から CMS をグラフト重合した。得られた非対称グラフト膜をトルエン中、および純水中で 6 時間ずつ浸漬して洗浄した。非対称グラフト膜のスルホン酸基 (SSS ユニット) とカルボキシ基 (AA ユニット) の量は、それぞれ水酸化ナトリウムと塩酸を用いた中和滴定法で求めた。次に、グラフト膜をトリメチルアミン (TMA) 水溶液に 8 時間浸漬することで CMS ユニットの 4 級化し、バイポーラ膜を得た。4 級アンモニウム塩基 (アニオン交換基) の量は、塩酸を用いた中和滴定法で求めた。

Preparation of an asymmetric membrane by a novel radiation-induced graft polymerization method  
Shin-ichi SAWADA\* (National Institutes of Quantum and Radiological Science and Technology),  
〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233  
TEL: 027-346-9384, E-mail: sawada.shinnichi@qst.go.jp

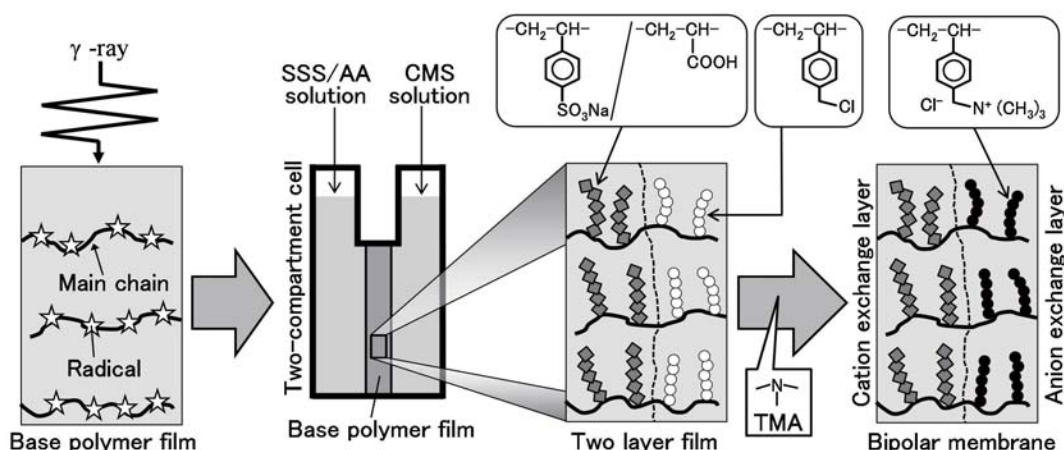


Figure 1. Scheme for preparation of a bipolar membrane by radiation-induced asymmetric grafting technique.

バイポーラ膜の構造は、走査型電子顕微鏡（SEM）観察，およびエネルギー分散型 X 線分析（EDX）法で調べた。

### 3 結果と考察

非対称グラフト重合前後の膜重量から算出したグラフト率は 50.7% であった。膜厚は基材膜の 50 μm から 60 μm に増加したことから，グラフト重合の進行が確認された。グラフト後の 4 級化反応により得られたバイポーラ膜の断面の SEM 画像，および EDX による硫黄原子 (S) と塩素原子 (Cl) の分布を Fig. 2 に示す。S はスルホン酸基（カチオン交換基）のみ，Cl は 4 級アンモニウム塩基（アニオン交換基）のみに含まれるため，両者の分布領域はそれぞれカチオン交換層とアニオン交換層に一致する。Figure 2 より，カチオン交換層とアニオン交換層は明確に分離して形成されることがわかった。放射線非対称グラフト重合により，基材高分子膜内で異種グラフト領域からなる二層構造を形成することに初めて成功した。SSS/AA と CMS の溶媒として，相溶性が極めて低い水とキシレンを用いたため，両グラフト領域の相分離を促し，明確な二層構造を現出できたと考えられる。

アニオン交換層の厚さは約 48 μm であるのに対し，カチオン交換層の厚さは約 19 μm と半分以下に過ぎない。このことは，SSS/AA と CMS モノマーのグラフト重合速度の違いから説明できる。疎水性の CMS モノマーと比較して，親水性の SSS/AA モノマーが疎水性の基材 ETFE 膜に浸透する速度は遅く，グラフト鎖の導入に時間を要するため，結果として SSS/AA グラ

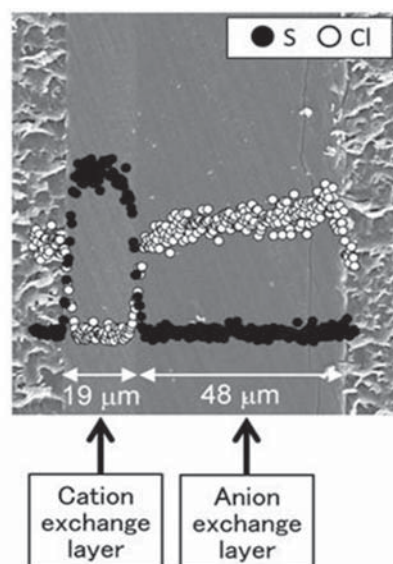


Figure 2. Cross-sectional SEM image and distribution of sulfur and chlorine in the transverse plane of the bipolar membrane measured by EDX.

フト層は狭くなったと解釈できる。カチオン交換基とアニオン交換基の対イオンが  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  のときのバイポーラ膜の含水率は 35.5% であった。スルホン酸基，カルボキシ基，4 級アンモニウム塩基の密度は，それぞれ 0.29 mmol/g, 0.98 mmol/g, 0.43 mmol/g であった。今後，作製したバイポーラ膜を用いて電気透析試験や無加湿下での燃料電池試験を実施する予定である。ま

た並行して、グラフト重合条件（モノマーや溶媒の種類、反応の温度や時間）がバイポーラ膜の構造や特性におよぼす影響を詳細に調べ、基材膜内で二種の異なるグラフト領域が形成するメカニズムを解明したい。

#### 4 まとめ

放射線非対称グラフト重合法により、カチオン交換層とアニオン交換層が直接接合された新規バイポーラ膜を作製した。この膜では、両交換層界面における水解離・水生成の抵抗の低減が見込まれる。そのため今後の課題として、電気透析試験や燃料電池試験を実施し、バイポーラ膜の実用性を評価する予定である。放射線非対称グラフト重合法の用途は、バイポーラ膜の作製に限定されない。適当なグラフトモノマーを選択

すれば、異なる二種の機能層をもつ多様な膜を創出する可能性を本手法は秘めている。

#### 〈参考文献〉

- 1) X. Tongwen, *Resour. Conserv. Recy.*, 37 (2002) 1.
- 2) X. Peng, S. Xu, P. C. Lu, N. Sui, Y. Djilali, J. Xiang, *J. Power Sources*, 299 (2015) 273.
- 3) 河島稔, 岸野剛之, 山本貢, 有富俊男, バイポーラ膜及びその製造方法, 特開 2009-39694, 2009年2月26日.
- 4) 西尾和範, 水口和夫, 河島稔, 有富俊男, バイポーラ膜及びその製造方法, 特開 2010-132829, 2010年6月17日.