

9101 放射線グラフト重合法の最適化による高性能イオン交換膜の設計

斎藤 恭一(東京大学)

1. 研究目的 イオン交換膜の性能を向上させ、さらに新しい用途に対応するには、膜の親水性、疎水性や細孔構造を広い範囲で制御できる新しい材料設計手法が必要である。本研究では、放射線グラフト重合法を適用してイオン交換膜を開発する。付与する分離機能の一例として、尿素を透過させ、カチオンを排除するアニオン交換膜の材料設計をおこなう。

2. 実験方法 基材として、非多孔性(NP)および多孔性(P)ポリエチレンフィルムを用いた。NP膜の膜厚は25 μm で、P膜の膜厚、平均孔径、空孔率はそれぞれ100 μm 、0.15 μm 、60%である。三種類のモノマー、すなわち、エポキシ基を有するモノマー(グリシジルメタクリレート, GMA)、三級アミンを有するモノマー(ジエチルアミノエチルメタクリレート, DEAEEMA)を単独で、および第四級アンモニウム塩基を有するモノマー(ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド, VBTAC)をヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)と共重合で、電子線前照射液相グラフト重合法によって基材に重合した。GMAグラフト膜では、ジエチルアミン(DEA)と反応させ、引き続きベンジルクロライド(BC)と反応させて、第四級アンモニウム塩基を導入した。DEAEEMA膜でもBCを用いた。合成経路を図1にまとめた。隔膜法により、合成した膜のイオン透過特性を調べた。片方のセルに尿素とリン酸水素二カリウムの水溶液を、もう一方のセルに塩化ナトリウム水溶液を入れた。両セルの尿素とイオンの濃度変化を追跡した。

3. 膜の性能 多孔性PEフィルムを基材にしたアニオン交換膜について、尿素、リン酸、カリウムとナトリウムいずれも透過した。多孔性フィルムの孔はグラフト鎖によって埋められていないことがわかった。一方、非多孔性PEフィルムを基材にしたNP-VBTAC/HEMA(115)膜はカリウム、ナトリウムを排除した。また、尿素とリン酸は透過し、目的とする尿素透過性アニオン交換膜を合成することができた(図2)。(1)合成が容易であること、(2)膜の物理的強度が大きいこと、および(3)第四級アンモニウム塩基に対する水のモル比が大きいという理由から、NP-VBTAC/HEMA膜は優れていた。

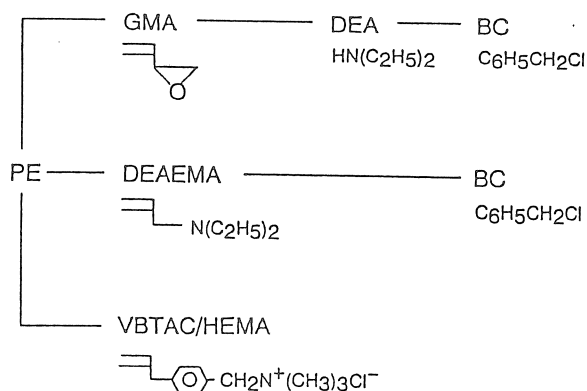


図1 膜の合成経路

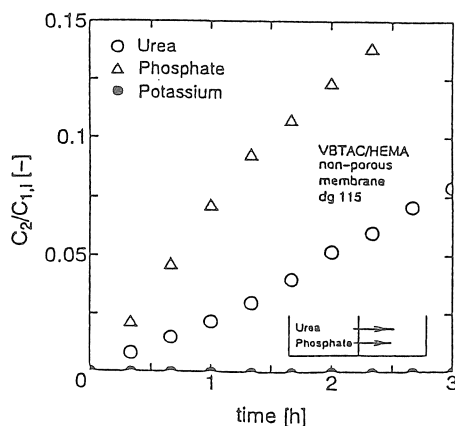


図2 隔膜法での濃度の経時変化

9101 放射線グラフト重合法の最適化による高性能イオン交換膜の設計

斎藤 恭一(東京大学)

1. 研究目的

グラフト重合法によって、基材の形状や物理的強度を保ちながら、幹鎖である基材に官能基をもつグラフト鎖(枝鎖)を付与して、新規の機能材料をつくることができる。グラフト重合法のなかでも、ラジカルを生成させるために放射線(電子線、ガンマ線)を利用する放射線グラフト重合法は、さまざまな材質、形状の基材に適用できることから有望な方法である¹⁾。

われわれは、多孔性基材、例えば、精密濾過用のポリエチレン製中空糸膜と平膜に、イオン交換基あるいはキレート形成基を導入して、それらが金属イオンの捕集速度のきわめて大きい材料であることを実験から示した^{2, 3)}。その研究成果から、放射線グラフト重合法の手順のなかで、三つの選択、(1)基材として用いるポリマーの結晶化度、(2)照射法(基材とモノマーを共存させる同時照射法、予め照射後モノマーを接触させる前照射法)、および(3)モノマーを溶かす溶媒の選択によって、同一量のグラフト鎖を導入しても、グラフト鎖の形成部位、鎖数、鎖長が変化し、それによって材料の示す性能が大きく異なることがわかった⁴⁾。これは、新しい知見であり、言い換えれば、グラフト鎖の制御の可能性を示唆している。

従来のイオン交換膜の多くは、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体をマトリクスとして有している。スチレンに対する架橋剤であるジビニルベンゼンの比率によって、イオン交換膜の細孔構造が決定される。イオン交換膜の性能を向上させ、さらに新しい用途に対応するには、膜の親水性、疎水性や細孔構造を広い範囲で制御できる新しい材料設計手法が必要である。

本研究では、多孔性および非多孔性ポリエチレンフィルムを出発材料として、放射線グラフト重合法を適用してイオン交換膜を開発する。付与する分離機能の一例として、尿素を透過させ、カチオンを排除するアニオン交換膜の材料設計をおこなう。この膜は、腹膜透析システムにおいて透析液を再生するために用いることができる。

本研究で開発するアニオン交換膜の材料設計の考え方をFig. 1に示した。まず、放射線前照射液相グラフト重合法を適用して、基材である多孔性と非多孔性ポリエチレンフィルムへ、つぎの三つの経路で第四級アンモニウム塩基を導入する。(1)エポキシ基を有するモノマーをグラフト重合し、三級アミノ基を導入して、さ

らに強塩基性アニオン交換基へ変換すること，(2)三級アミンを有するモノマーをグラフト重合した後，強塩基性アニオン交換基へ変換すること，および(3)強塩基性アニオン交換基を有するモノマーをグラフト重合すること。つぎに，得られる膜のなかから，尿素を透過し，カチオンを排除するという条件を満たすアニオン交換膜を選択する。

2. 実験方法

2.1) アニオン交換膜の合成

基材として，多孔性（Pと略記）および非多孔性（NPと略記）のポリエチレン（PE）フィルムを用いた。P-PEフィルムの厚さは100 μm で，平均孔径，空孔率はそれぞれ0.15 μm ，60%である。NP-PEフィルムの厚さは25 μm である。フィルムに第四級アンモニウム塩基を導入する反応経路をFig. 2に示す。三種類のモノマー，すなわち，エポキシ基を有するモノマー（グリシジルメタクリレート，GMA），二級アミンを有するモノマー（ジエチルアミノエチルメタクリレート，DEAEMA），および第四級アンモニウム塩基を有するモノマー（ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド，VBTAC）を電子線前照射液相グラフト重合法によって基材に重合させた。照射線量は200kGyとした。グラフト重合反応での反応条件をTable 1に示す。VBTACの重合では，ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）をモノマー液に混合して共グラフト重合させた。

Table 2に三級アミノ基および第四級アンモニウム塩基の導入反応での反応条件を示す。GMAグラフト膜については，ジエチルアミン（DEA）⁵⁾との反応，引き続きベンジルクロライド（BC）⁶⁾との反応を行い，第四級アンモニウム塩基を導入した。DEAEMAグラフト膜についても，同様にBCを用いた。

得られる三種類の強塩基性アニオン交換膜をGMA-DEA-BC (dg/ X_T / X_Q)，DEMA-BC (dg/ X_Q)，VBTAC/HEMA (dg)と略記する。ここで，dg， X_T および X_Q はそれぞれグラフト率，三級化率および四級化率を示す。さらに，膜の記号の前にPあるいはNPをつけて基材の多孔性と非多孔性との区別をした。各膜について，グラフト率，三級化率および四級化率を次式から算出した。

GMA-DEA-BC膜では，

$$dg (\%) = [(W_1 - W_0) / W_0] \times 100$$

$$X_T (\%) = [(W_2 - W_1) / M_{DEA}] / [(W_1 - W_0) / M_{GMA}] \times 100$$

$$X_Q (\%) = [(W_3 - W_2) / M_{BC}] / [(W_2 - W_1) / M_{DEA}] \times 100$$

ここで， W_0 ， W_1 ， W_2 および W_3 は，基材，GMAグラフト膜，三級化後の膜および四級化後の膜の重量である。 M_{GMA} ， M_{DEA} および M_{BC} はGMA，DEAおよびBCの分子量である。

DEAEMA-BC膜では，

$$dg (\%) = [(W_1 - W_0) / W_0] \times 100$$

$$X_Q (\%) = [(W_2 - W_1) / M_{BC}] / [(W_1 - W_0) / M_{DEAEMA}] \times 100$$

ここで、 W_0 、 W_1 および W_2 は、基材、DEAEMAグラフト膜および四級化後の膜の重量である。 M_{DEAEMA} はDEAEMAの分子量である。

VBTA C/HEMA膜では、

$$dg(\%) = [(W_1 - W_0)/W_0] \times 100$$

ここで、 W_0 および W_1 は、基材およびVBTA CとHEMAの共グラフト膜の重量である。

2.2) アニオン交換膜の物性

得られるアニオン交換膜の湿潤時の膜厚を膜厚計を使って測定した。また、含水率(wc)を次式で定義して算出した。

$$wc(\%) = [(湿潤重量 - 乾燥重量)/(乾燥重量)] \times 100$$

さらに、アニオン交換膜の中性塩分解容量を常法によって測定した。

比較のため、市販のアニオン交換膜(A-201, 旭化成工業(株)製)についても同様に測定をおこなった。

2.3) アニオン交換膜の透過性能の測定

隔膜法により、アニオン交換膜の透過特性を調べた。Fig. 3に実験装置を示す。膜を容量150mLの円筒状ガラスセルに挟んで、300Kの恒温水槽に設置した。片方のセルに10mM尿素と2.8mMリン酸水素二カリウムの水溶液を、もう一方のセルに2.9mM塩化ナトリウム水溶液を150mL入れ、攪はんを開始してから、所定時間ごとに両セルから液1.5mLをサンプリングした。液中の尿素とリン酸はテストワコーキットで、カリウムとナトリウムは原子吸光度法に従い定量した。尿素およびリン酸濃度の経時変化を次式に従い整理して、総括物質移動係数Kを算出した。

$$K = [-\ln(1 - 2C_2/C_{1,i})]/2A/t \times V$$

ここで、 $C_{1,i}$ 、 C_2 、 t 、 V および A はそれぞれフィード側の初期濃度、サンプリング側の濃度、透過時間、液量および有効膜面積である。

3. 結果と考察

3.1) アニオン交換膜の合成

多孔性および非多孔性のPEフィルムを基材とした場合の、GMA, DEAEMAおよびVBTA C/HEMAのグラフト率の経時変化をそれぞれFig. 4(a), (b)に示す。GMAグラフト膜へ三級アミノ基を導入するとき、グラフト率が高いほど得られる膜が脆くなった。そこで、 $dg = 88\%$ のP-GMA膜と $dg = 29\%$ のNP-GMA膜を選択した。三級化率 X_T はそれぞれ92, 87%であった。

第四級アンモニウム塩基の導入反応では、P-GMA-DEA(88/92)膜、NP-GMA-DEA(29/87)膜、P-DEAEMA(92)膜およびNP-DEAEMA(56)膜を用いた。四級化率 X_Q はそれぞれ89, 71, 68および52%であった。

一方、VBTA CとHEMAを共グラフト重合させて得られた膜の物理的強度は十分であ

った。合成ステップも少ないことから、他の合成経路に比べて実用上有利である。以後、透過実験にはVBTAC/HEMA膜を用いた。

3.2) アニオン交換膜の物性

多孔性および非多孔性PEフィルムを基材にして、三つの反応経路で第四級アンモニウム塩基を導入して得られる膜の中性塩分解容量と膜厚をTable 3にまとめた。また、反応に伴う含水率の変化をFig. 5に示す。どの反応経路でも、四級化することによって含水率が急激に高くなった。

NP-VBTAC/HEMA (115) 膜と、市販のアニオン交換膜A-201 (旭化成工業製) との物性を比較してTable 4に示す。

3.3) アニオン交換膜の透過性能

P-VBTAC/HEMA (150) 膜およびNP-VBTAC/HEMA (115) 膜の透過実験の結果をそれぞれFig. 6 (a), (b)に示す。多孔性PEフィルムを基材にしたアニオン交換膜について、尿素、リン酸、カリウムとナトリウムいずれも透過した。多孔性フィルムの孔はグラフト鎖によって埋められていないことがわかった。一方、非多孔性PEフィルムを基材にしたNP-VBTAC/HEMA (115) 膜はカリウム、ナトリウムを排除した。また、尿素とリン酸は透過し、目的とする尿素透過性アニオン交換膜を合成することができた。

そこで、NP-PEフィルムへ共重合させるVBTAC/HEMAのグラフト率を変えて、アニオン交換膜の透過特性を調べた。グラフト率が25, 52, 75%である膜について、サンプリング側の尿素、リン酸の濃度の経時変化をFig. 7に示す。dg=25%では両方ともに透過しなかった。dg=52%ではリン酸が透過し、dg=75%では両方とも透過した。これらの結果を総括物質移動係数Kで整理した。Fig. 8にグラフト率とKとの関係を示す。また、Fig. 9にグラフト鎖中のVBTACモル比および含水率を示す。イオン交換基を有するモノマー-VBTACと親水基を有するモノマー-HEMAを用いる共グラフト重合での反応率、すなわちグラフト率が膜の中性塩分解容量や含水率を決定する。また、基材として用いるフィルムの結晶化度やモノマーを溶かす溶媒の選択によって、さらに広い範囲で膜の性能を制御することが可能である。

4. 結論および今後の課題

多孔性および非多孔性ポリエチレンフィルムを基材にして、放射線前照射液相グラフト重合法を適用して、三種類の反応経路で第四級アンモニウム塩基を導入した。合成した膜の尿素およびイオン透過性を評価し、次の結論を得た。

- (1)多孔性フィルムから得た膜は、カチオンの透過を完全に抑制できなかった。
- (2)非多孔性フィルムから得た膜は、カチオンの非透過性と尿素、アニオンの透過性を併せもった。

(3)第四級アンモニウム塩基を導入する反応経路のなかから、実用的に価値の高い VBTAC/HEMAの共グラフト重合法を選択した。

現在、以下の研究を継続しておこなっている。(1)強酸性カチオン交換基を有するモノマーを一段の反応でフィルムに導入する手法の確立、および(2)共グラフト重合反応の反応メカニズムの検討。

引用文献

- 1)須郷高信, 斎藤恭一, 日本海水学会誌, 43, 3(1989)
- 2)S. Tsuneda et al., J. Membrane Sci., 58, 221(1991)
- 3)H. Yamagishi et al., Ind. Eng. Chem. Research, 30, 2234(1991)
- 4)H. Yamagishi et al., Chemistry of Materials, 3, 987(1991)
- 5)J. Kalal et al., Angew. Makromol. Chem., 115, 13(1983)
- 6)Y. Iwakura et al., J. Polym. Sci. Part C, 4, 673(1961)

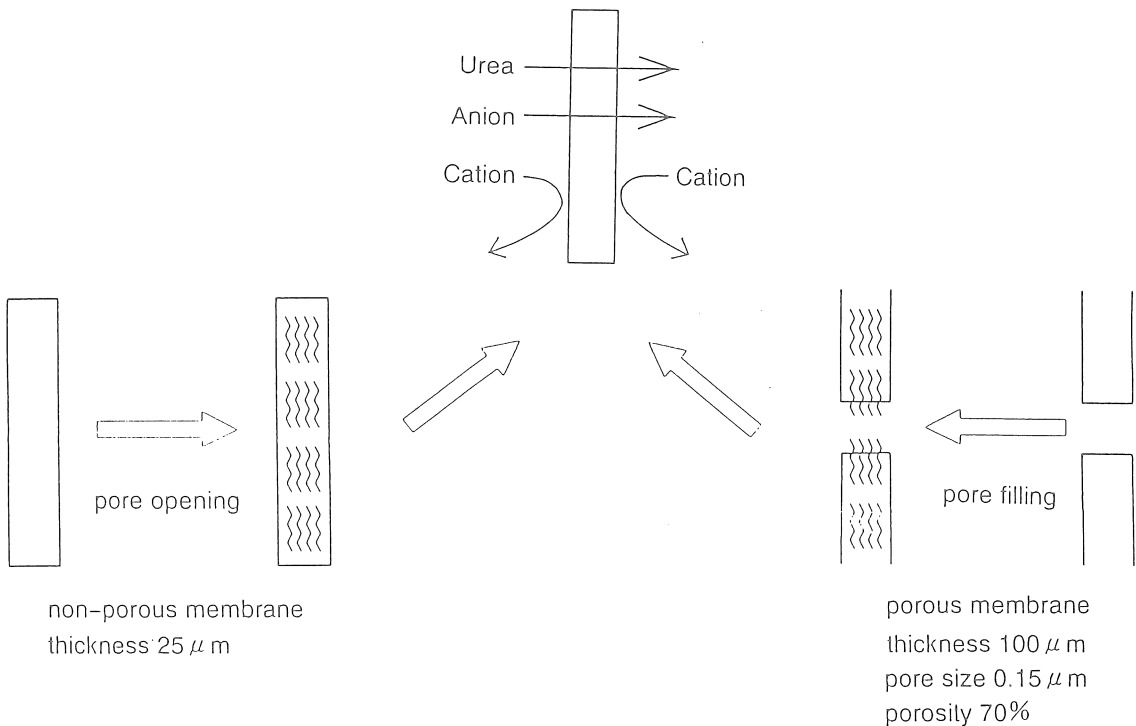


Fig.1 Material design of urea permeable anion exchange membrane

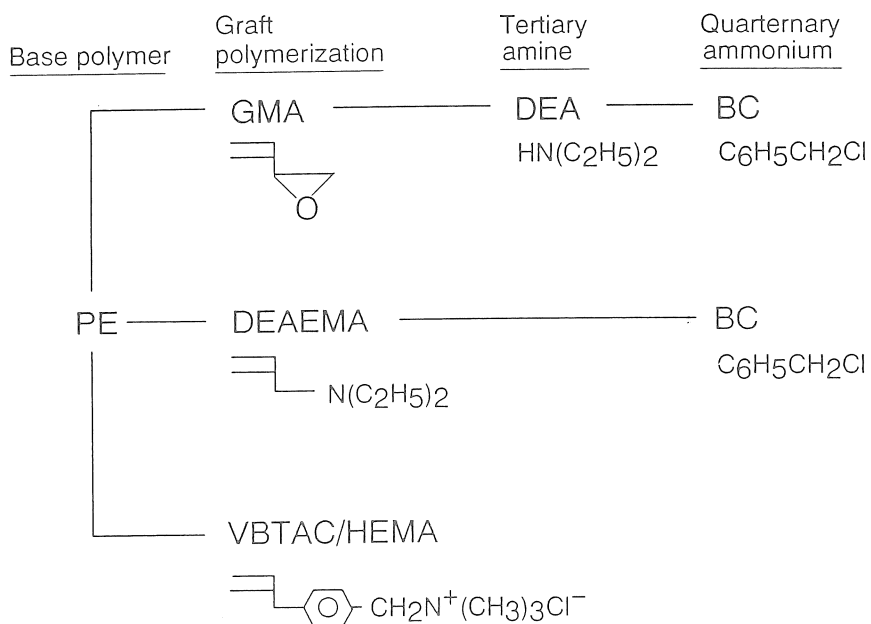


Fig.2 Preparation processes of urea permeable anion exchange membrane

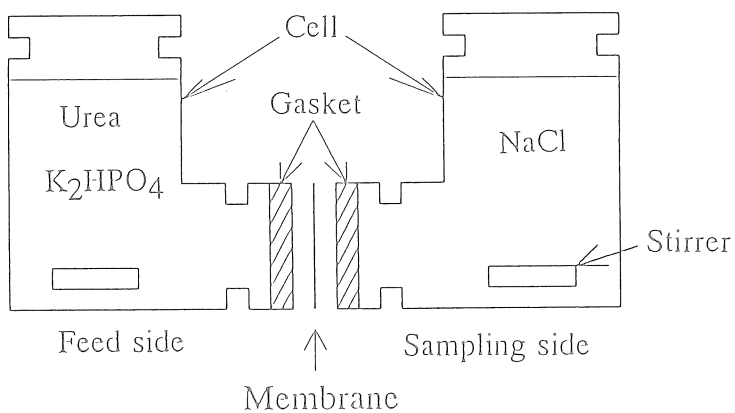


Fig.3 Experimental apparatus

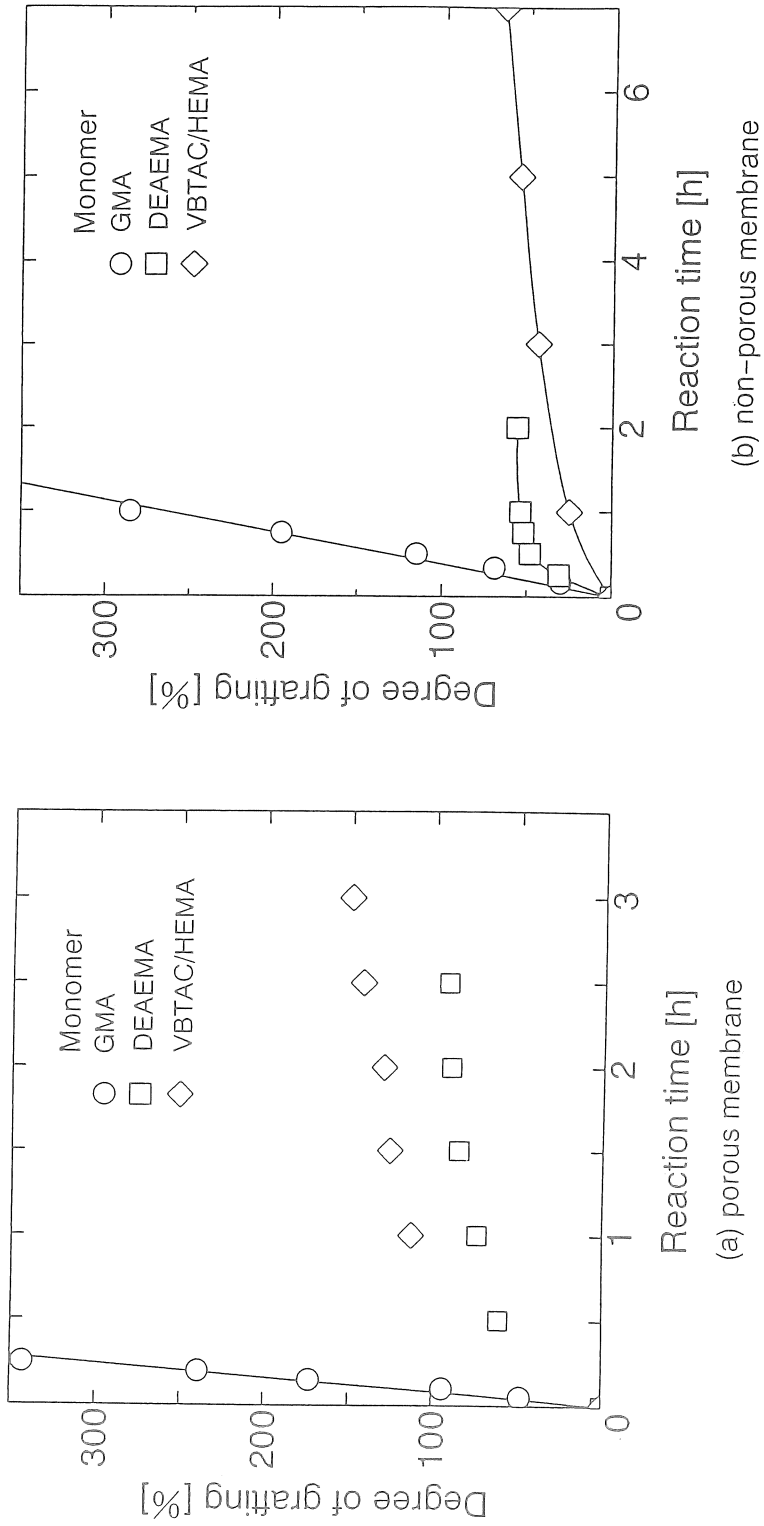


Fig.4 Degree of grafting vs. reaction time

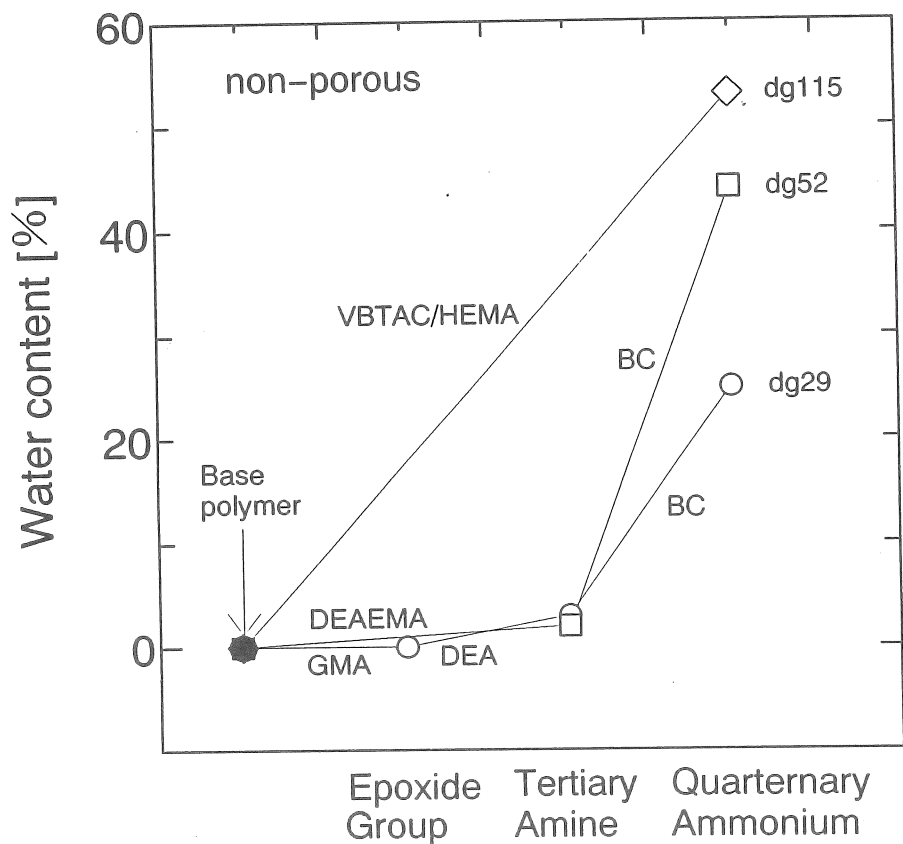


Fig.5 Water content of the non-porous urea permeable anion exchange membrane

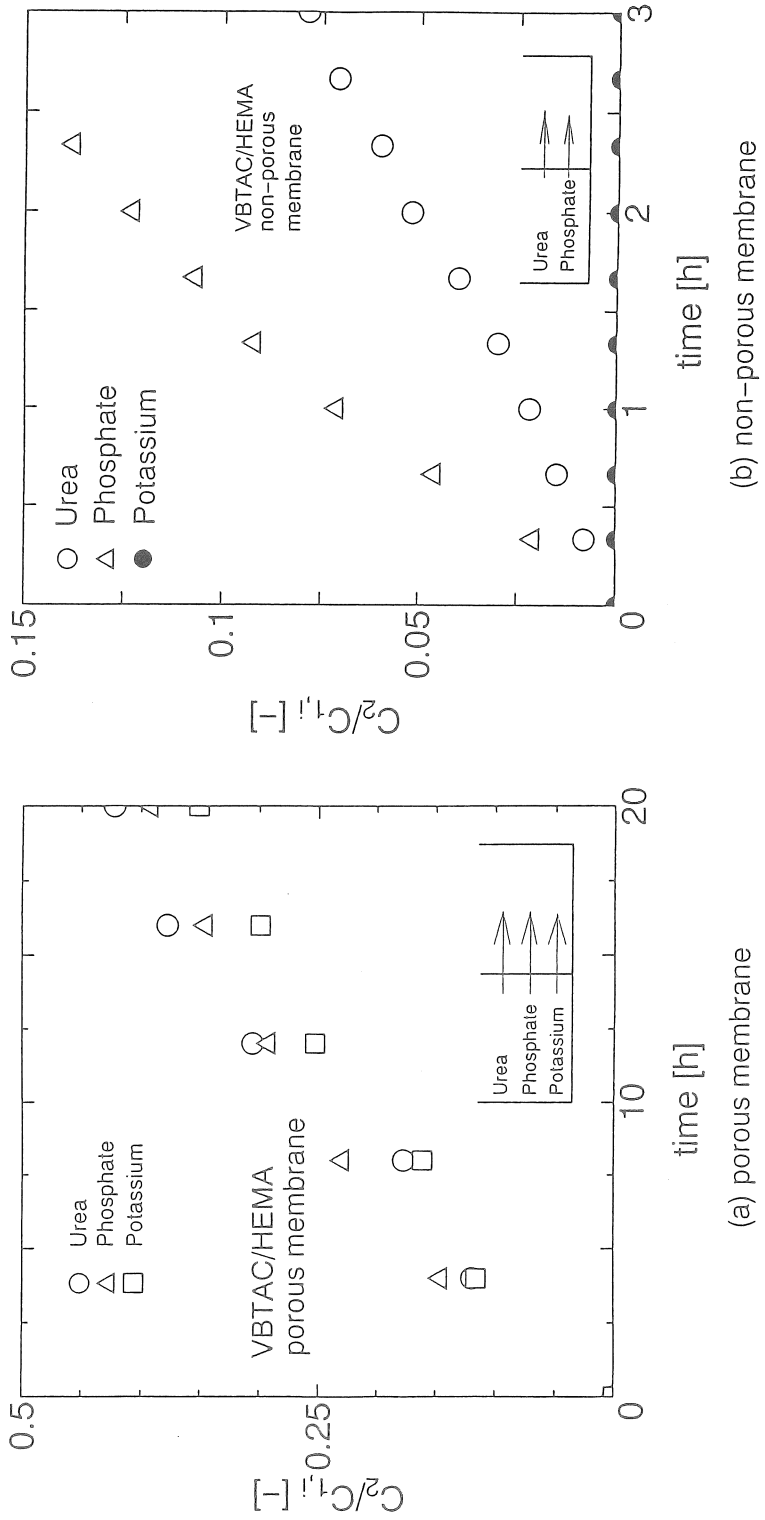


Fig.6 Permeation experiment of VBTAAC/HEMA membrane

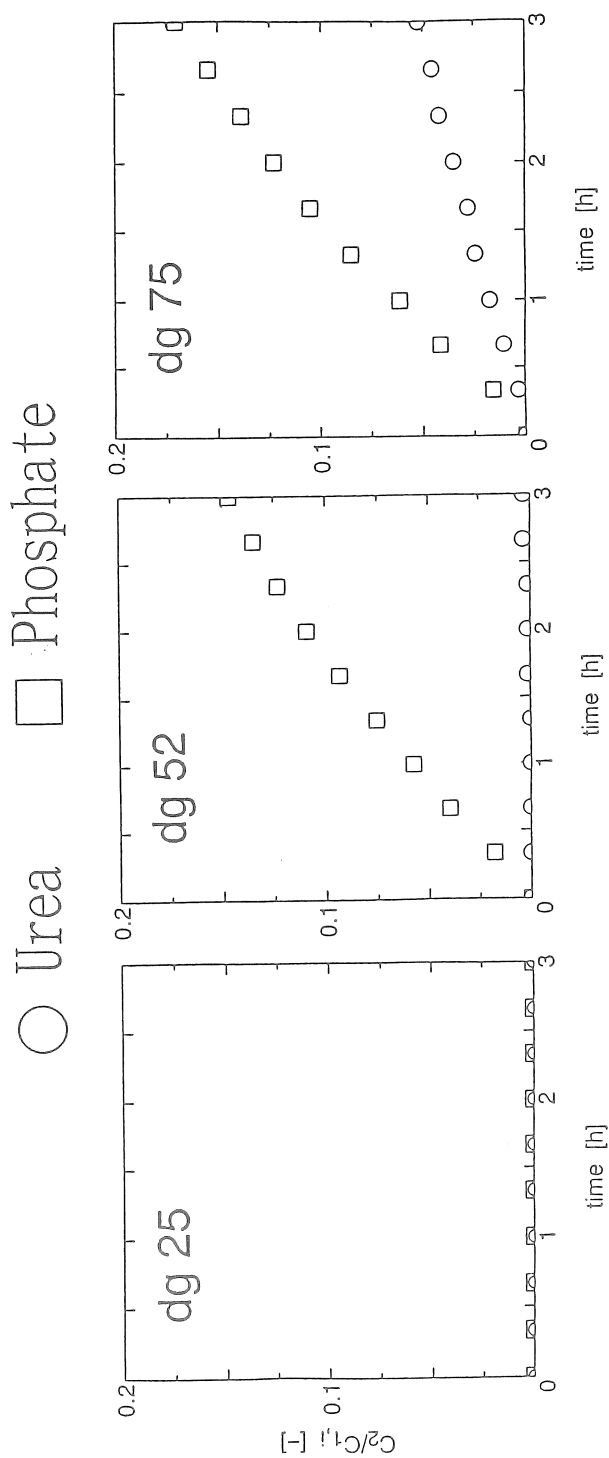


Fig.7 Dependence of permeability on degree of grafting

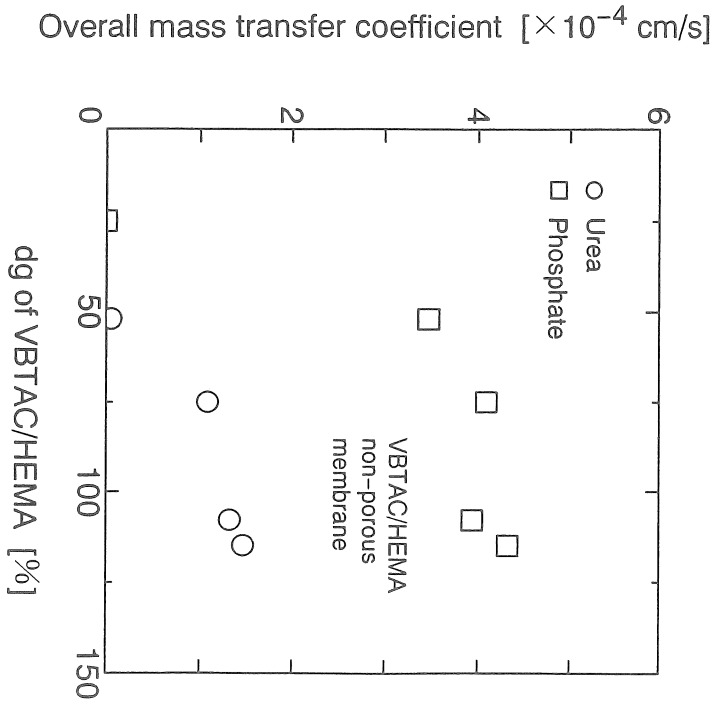


Fig. 8 Overall mass transfer coefficients of different VBTAC/HEMA non-porous membranes prepared

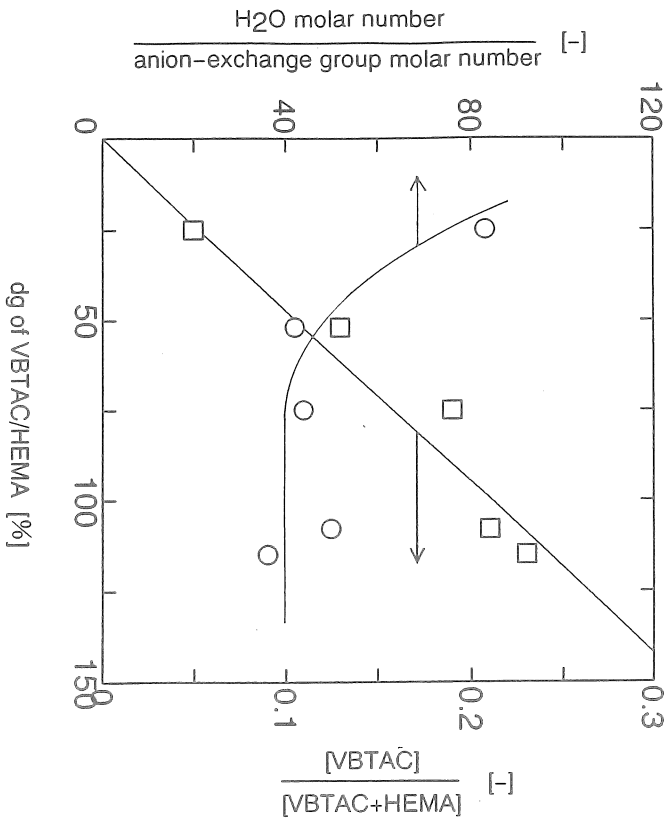


Fig. 9 Relation of β and VBTAC molar ratio of grafted chain to degree of grafting

Table 1. Reaction condition of graft polymerization

Graft polymerization	GMA		DEAEMA	QBm:HEMA (1:2)
	NP	P		
Monomer concentration (v/v%)	20 in MeOH	10 in MeOH	50 in MeOH	25 in DMF/MeOH
Reaction temperature (°C)		40	40	70

MeOH: Methanol

DMF : Dimethylformamide

Table 2. Introduction of tertiary amino group and quarternary ammonium salt group

Reagent	DEA	BC
Concentration (v/v%)	50 in water	50 in DMF
Reaction temperature (°C)	30	80

DMF: Dimethylformamide

Table 3. Salt splitting capacity and membrane thickness of porous and non porous membrane

Membrane	Salt splitting capacity [meq/g-Cl form Product]	Membrane thickness [μ m]
P-PE	-	100
NP-PE	-	25
P-GMA-DEA-BC (88/92/71)	0.69	138
P-DEAEMA-BC (92/68)	0.35	125
P-VBTAC/HEMA (150)	1.01	115
NP-GMA-DEA-BC (29/87/70)	0.03	32
NP-DEAEMA-BC (56/52)	0.26	31
NP-VBTAC/HEMA (115)	0.82	34

Table 4. Comparison of NP-VBTAC/HEMA(115) membrane and A-201 membrane

	NP-QBm/HEMA	A-201
Salt splitting capacity (meq/dry-g)	0.82	1.4~1.6
Water content (%)	53	26~27
β	36	10
Membrane thickness (mm)	0.034	0.22~0.24
Reinforcer	nil	yes

$$\beta = (\text{H}_2\text{O molar number/g-Product}) / (\text{anion exchange group molar number/g-Product})$$

Design of Ion-Exchange Membrane by Radiation-Induced
Graft Polymerization

Kyoichi Saito, Satoshi Tsuneda, William Lee
Department of Chemical Engineering, University of Tokyo

SUMMARY

Strongly basic anion-exchange membranes were prepared by radiation-induced graft polymerization. Porous and nonporous polyethylene films were used as a trunk polymer for grafting. Quaternary ammonium salts were introduced into polyethylene films by grafting of the following three vinyl monomers, and subsequent chemical modifications: glycidyl methacrylate (GMA), diethylaminoethyl methacrylate (DEMA), and vinyl benzyl trimethylammonium chloride (VBTAC). Hydroxyethylmethacrylate (HEMA) was co-grafted to initiate the VBTAC grafting. The VBTAC/HEMA-grafted membrane was selected because of its practical physical strength. Urea permeability across the resulting anion-exchange membranes was evaluated using a diffusion dialysis cell. The anion-exchange membrane based on the porous PE film did not reject cations, whereas the anion-exchange membrane based on the nonporous PE film with the degree of VBTAC/HEMA grafting higher than 75 % exhibited urea and phosphate ion permeation. Higher hydrophilicity was added to the anion-exchange membrane by co-grafting of HEMA with VBTAC, compared with conventional anion-exchange membranes based on styrene-divinylbenzene matrix.