

## 高いイオン透過性を有する中空糸型イオン交換膜の開発

垣花 百合子<sup>1</sup>, 松山 秀人<sup>1</sup>, 高木 良助<sup>1</sup>, 安川 政宏<sup>1</sup>, 比嘉 充<sup>2</sup><sup>1</sup> 神戸大学大学院工学研究科, <sup>2</sup> 山口大学大学院理工学研究科

**概要** 液—液分離における透析システムには(1)圧透析, (2)電気透析, (3)拡散透析(DD)があり, それぞれ圧力差, 電位差, 濃度差を駆動力とする。イオン交換膜(IEM)を使用したDDシステムは有害イオンの除去, 酸・アルカリの回収などに応用されている。しかし, このシステムは濃度差を駆動力としているためイオンを移動させるための直流電力を必要としないが, 電気透析と比較してイオン透過速度が遅く, 膜の必要面積が大きくなるという欠点がある。DDシステムの欠点を補うために, 平膜より膜モジュールの単位面積あたりの膜面積(充填密度)が約10倍高くなる中空糸型IEMの開発が求められている。

そこで本研究では, 主鎖に機械的強度の優れたポリスルホン(PSF), 側鎖に交換基を持つ *p*-スチレンスルホン酸エチルエステル(Etss)を有するグラフトポリマーを原子移動ラジカル重合(ATRP)により合成し, 中空型IEM開発の前段階として, このグラフトポリマーから作製した膜を加水分解することにより平膜型陽イオン交換膜(CEM)を作製した。このCEMのイオン交換容量(IEC), 膜含水率, 機械的強度, 膜抵抗, 動的輸率と膜構造との関係を検討した。

PSFのクロロメチル化反応によりクロロメチル(CM)基を導入し, マクロイニシエーター(MI: CM-PSF)を合成した。その結果, クロロメチル化剤(クロロメチルメチルエーテル, CMME)の添加量( $C_{CMME}^m$ )を調節することによりクロロメチル化率( $C_{CM}^p$ )の制御が可能であることが判明した。

次にこのCM-PSFを用いてATRPによりグラフトポリマー(PSF-g-Etss)を合成し, このグラフトポリマーを製膜, 加水分解することにより平膜型陽イオン交換膜(PSF-g-SSA)を作製した。PSF-g-SSA膜のIECおよびグラフトポリマー中のSSA含有量( $C_{SSA}^p$ )はCM-PSFの $C_{CM}^p$ とEtssの添加量( $C_{Etss}^m$ )の増加に伴い増加した。このことから $C_{CM}^p$ と $C_{Etss}^m$ を変化させることによりPSF-g-SSA膜のIECおよび $C_{SSA}^p$ は制御可能であり, ATRPにより側鎖間距離や側鎖長の異なるグラフトポリマーを合成が可能であることが判明した。 $C_{CM}^p$ ,  $C_{Etss}^m$ の異なるPSF-g-SSA膜はIECの増加に伴い膜含水率が増加した。これは親水性基である $C_{Etss}^m$ が増加することで膜が水和水を取り込みやすくなったためである。PSF-g-SSA膜に熱処理を施した結果, 熱を加えることによりグラフトポリマー中のベンゼン環同士の距離が縮まり, ポリマー構造が密になり機械的強度が増加した。

イオン輸送の指標となる膜抵抗, 動的輸率を測定し, 陽イオン交換膜としての特性評価を行った結果, 低膜抵抗, 高輸率の膜を作製することが可能となった。このグラフトポリマー溶液は湿式紡糸により中空糸状の膜を作製できることが予測されるため, 今後, 低膜抵抗, 高輸率を有する中空糸型陽イオン交換膜の開発が期待できる。

## 1. 研究目的

液—液分離における透析システムには(1)圧透析, (2)電気透析(ED), (3)拡散透析(DD)があり, それぞれ圧力差, 電位差, 濃度差を駆動力とする。イオン交換膜(IEM)を使用したDDシステムは有害イオンの除去, 酸・アルカリ

の回収などに応用されている。しかし, このシステムは濃度差でイオンが移動するため, EDシステムと異なり直流電力を必要としないが, イオン透過速度が低く, 処理能力を高めるためには膜の必要面積が大きくなるという欠点がある。一般に逆浸透膜や正浸透膜では平膜を使用したス

パイラルモジュールよりも、中空糸膜モジュールが単位体積あたりの膜面積(充填密度)が約 10 倍高いことが知られている<sup>(1)</sup>。このことから最近、DD システムの欠点を補うために、DD 用中空糸型膜の研究が行われ、ポリスルホンの基材に粉碎したイオン交換樹脂を包埋した中空糸型 IEM<sup>(2)</sup>や、ポリビニルアルコール(PVA)製中空糸型 DD 用膜<sup>(3)</sup>が報告されている。しかし、いずれもイオン透過性能および機械的強度が低く、実用化にはまだ問題が残る。一方、PVA 系ブロック共重合体を用いて作製した平膜型 IEM は、同じ荷電基量のランダム共重合体から作製した IEM より 5 倍以上高いイオン透過性を示したという報告がある<sup>(4)</sup>。このような背景のもと、多孔性中空糸膜支持体上に、この支持体と同じ化学構造の高分子鎖を有するグラフト/ブロック共重合体で荷電薄膜層を形成することで桁違いに高いイオン透過性を有する画期的な中空糸型 IEM が得られると考えられる。その基材として、多孔性ポリスルホン(PSF)製膜が水処理用中空糸型濾過膜として既に実用化されていることから、PSF の主鎖にイオン交換基をブロックまたはグラフト重合で導入した高分子電解質を作製し、これを PSF 製の多孔性中空糸膜支持体にコーティングすることにより高イオン透過性中空糸型 IEM の開発が期待できる。

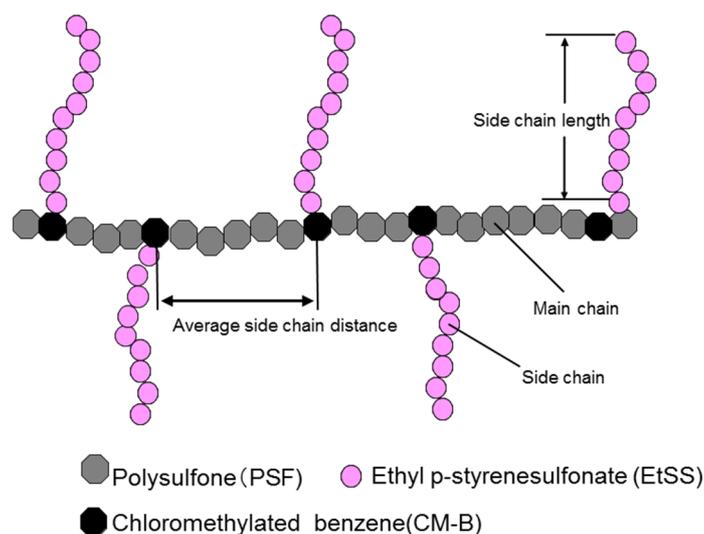
本研究では、上記の高イオン透過性中空糸型 IEM を開発するための第 1 段階として、**Fig.1** に示す PSF を主鎖とし、この主鎖上に陽イオン交換基の側鎖(*p*-スチレンスルホン酸エチル:EtSS)を有するグラフト共重合体を作製

する。得られたグラフト共重合体を使用して、中空糸型 IEM のイオン交換層となる PSF ベースの平膜型陽イオン交換膜を作製する。そして、この膜のイオン交換容量(IEC)、膜含水率、機械的強度、膜抵抗、動的輸率などの基礎特性と膜構造との関係を明確にし、高イオン透過性中空糸型 IEM が得られる可能性を検討する。

## 2. 研究方法

### 2.1 使用試薬類

テトラヒドロフラン(THF)、塩化第一銅(CuCl)、4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジル(bpy)、エタノール(EtOH)、メタノール(MeOH)、1-メチル-2-ピロリドン(NMP)はシグマアルドリッチジャパン株式会社から入手し、そのまま使用した。重クロロホルム( $\geq 99.8$  atom % D, contains 0.03% (V/V) TMS)は Aldrich、1,2-ジクロロエタン(EDC)、塩酸はナカライテスク株式会社、クロロメチルメチルエーテル(CMME)は東京化成工業株式会社、酸化亜鉛(ZnO)、重ジメチルスルホキシド(99.9 atom % D, containing 0.05v/v% TMS)は和光純薬工業株式会社、石油エーテルは双葉化学株式会社、酸化アルミニウムは関東化学株式会社、*p*-スチレンスルホン酸エチル(EtSS)は東ソー有機化学株式会社より入手し、そのまま使用した。ポリスルホン(PSF 重量平均分子量:  $M_w$  35,000 および 75,000)はシグマアルドリッチジャパン株式会社から入手し、THF に溶解させた後、メタノール中に注いでポリマーを沈殿させた。そして、メタノール中での再沈殿操作を繰り返した後、ポリマーを 80°C で 24



**Figure 1.** Suggested chemical structure of PSF based graft copolymer

時間減圧乾燥させた。

## 2. 2 マクロ開始剤の合成

本研究で用いるグラフト共重合体を **Fig.1** に示す。まず、PSF 主鎖にクロロメチル基を導入したマクロイ開始剤(MI: CM-PSF)を合成し、次いで原子移動ラジカル重合(ATRP)で側鎖となる陽イオン交換基を導入する。CM-PSF 合成経路を **Scheme 1** に示す。PSF の EDC 溶液を ZnO, CMME に滴下し、50°C で反応させた。その反応溶液をメタノール中に注いで沈殿させた。そして、メタノール中での再沈殿を繰り返した後、80°C で 24 時間減圧乾燥し、白色固体として CM-PSF を得た。

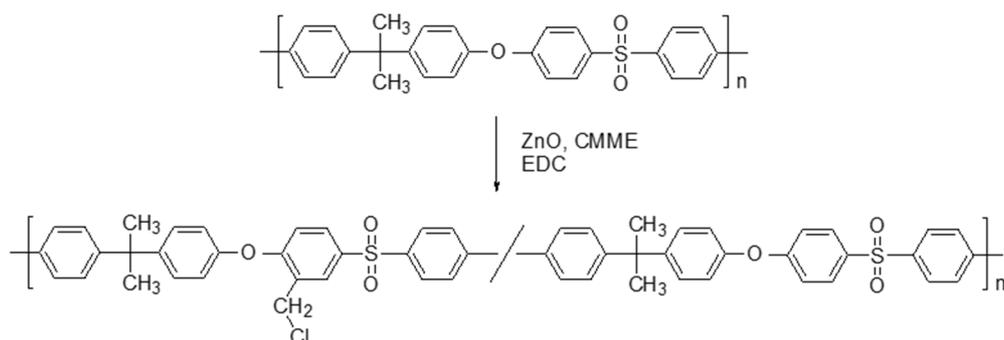
## 2. 3 グラフト共重合体の合成

2. 2で合成した CM-PSF を ATRP のマクロ開始剤に用いたグラフト共重合体合成経路を **Scheme 2** に示す。CM-PSF を NMP に溶解させ、窒素ガスで 30 分バブリングを行った後、この溶液中にモノマーの EtSS, 配位子の bpy, 触媒の CuCl を加え 90°C で 24 時間重合反応を行った。

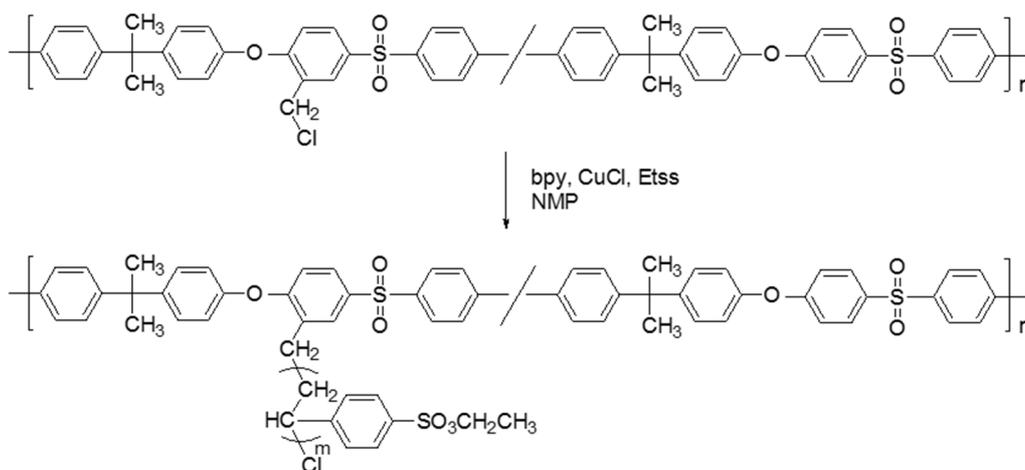
その後、反応溶液を室温まで戻し、塩酸およびエタノール—石油エーテル混合溶液に注ぎ白色沈殿物としてグラフト共重合体(PSF-g-EtSS)を得た。この PSF-g-EtSS を 80°C で 24 時間減圧乾燥した後、NMP に溶解させアルミナを充填したカラムに通して CuCl と bpy を除去した。これを製膜溶液とした。ここで得られるグラフト共重合体の側鎖長を制御するためにマクロ開始剤のクロロメチル化率に対するモノマーのモル分率を変えて重合を行った。

## 2. 4 高分子電解質膜の作製

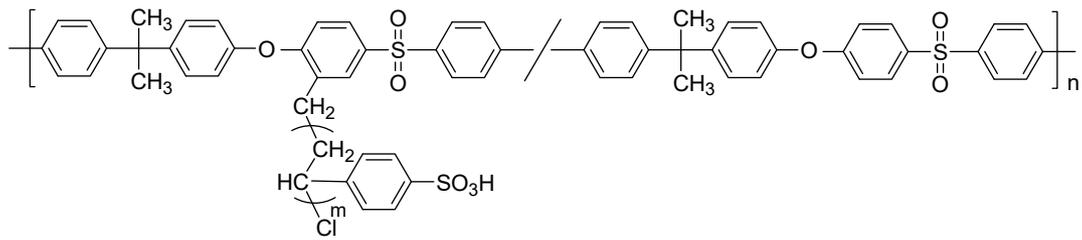
2. 3で得られた PSF-g-EtSS を NMP に溶解させ、これをテフロンシャーレ上に流し込み、80°C で 24 時間乾燥させることで膜を得た。この膜を 95°C の熱水中における加水分解によりグラフト共重合体中のスチレンスルホン酸エチル基をスチレンスルホン酸基に変換し、陽イオン交換膜(PSF-g-SSA 膜)を得た<sup>(5)</sup>。Scheme 3 にその化学構造を示す。一部の PSF-g-SSA 膜は、減圧下、160°C で 30 分間熱処理を行った。これを PSF-g-SSA 熱処理膜とした。



**Scheme 1.** Synthetic route for chloromethylation of PSF



**Scheme 2.** Synthetic route for ATRP of PSF



Scheme 3. Chemical structure of PSF-g-SSA

## 2. 5 化学構造の解析

CM-PSF, PSF-g-EtSS の化学構造の決定, および CM-PSF のクロロメチル化率 ( $C_{CM}^p$ ) の算出は核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR JEOL GSX FT NMR Spectrometer) 装置を用いて行った。CM-PSF の  $^1\text{H}$  NMR 測定には 10 mg の試料を 1 ml の重クロロホルム ( $\text{CDCl}_3$ ) に溶解させ, 内部標準物質として 0.03% テトラメチルシラン (TMS) を含む溶液を調整した。PSF-g-EtSS の  $^1\text{H}$  NMR 測定には 10 mg の試料を 1 ml の重ジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解させ内部標準物質として 0.05% TMS を含む溶液を調整した。

## 2. 6 イオン交換容量の測定

イオン交換容量 (Ion exchange capacity: IEC) は滴定法により測定した。まず試料膜を 25°C の恒温槽に入れた 0.1 M HCl に 24 時間浸漬させた後, 膜表面を脱イオン水で洗浄した。次いで, この膜を 25°C の恒温槽に入れた 50 ml の 0.1 M NaCl に 24 時間浸漬させた。この溶液に pH 指示薬としてフェノールフタレインを数滴加え, 0.01 M NaOH で滴定した。その後, 膜を真空デシケーターで十分乾燥させた後, 乾燥重量 ( $W_D$ ) を測定した。IEC は式 (1) より算出した。

$$IEC = \frac{M_{O,NaOH} - M_{E,NaOH}}{W_D} \quad (1)$$

$M_{O,NaOH}$ : 滴定前の NaOH のミリ当量 (meq)

$M_{E,NaOH}$ : 滴定後の NaOH のミリ当量 (meq)

$W_D$ : 乾燥膜重量 (g)

## 2. 7 膜含水率の測定

膜含水率 (Water uptake) は作製した膜を十分乾燥した後に, 乾燥重量  $W_D$  (g) を測定し, この膜を脱イオン水に 1

週間浸漬させ膨潤平衡に達した後に, 湿潤重量  $W_W$  (g) を測定し, 式 (2) を用いて算出した。

$$\text{Water uptake} = \frac{W_W - W_D}{W_D} \times 100 \quad (2)$$

## 2. 8 膜抵抗の測定

膜抵抗 ( $R_f$ ) は Fig. 2 に示す膜抵抗測定セルの中央に膜を配置し, 0.5 M NaCl 水溶液で満たしたセルを 25°C の恒温槽に浸漬させ, 所定時間後, LCR メーターを用いて測定した。また膜を挟まない状態で測定した抵抗値を溶液の抵抗値 ( $R_0$ ) とした。膜抵抗はこれらの値から式 (3) を用いて算出した。この測定セルの有効膜面積が 1.0  $\text{cm}^2$  であるため測定された抵抗値を膜抵抗 ( $\Omega\text{cm}^2$ ) とした。

$$R = R_f - R_0 \quad (3)$$

## 2. 9 動的輸率の測定

動的輸率を求めるために, Fig. 3 に示す測定セル (有効膜面積 8.0  $\text{cm}^2$ : 2.0  $\text{cm} \times 4.0 \text{ cm}$ ) に膜を配置し, このセルを 25°C の恒温槽に浸漬させ, 所定時間,  $J = 10 \text{ mAcm}^{-2}$  の電流密度で電気透析を行った。その後, 測定溶液を取り出し, その溶液を 300 ml メスフラスコで希釈した。希釈溶液の電導度を伝導率計で測定し, 得られた電導度を式 (4) に代入して動的輸率を算出した。

$$t_{d+} = \frac{\Delta m}{E_a} \quad (4)$$

$t_{d+}$ : 動的輸率

$E_a$ : 理論当量 =  $I \cdot t / F$

$\Delta m$ : 移動当量

$F$ : Faraday 定数

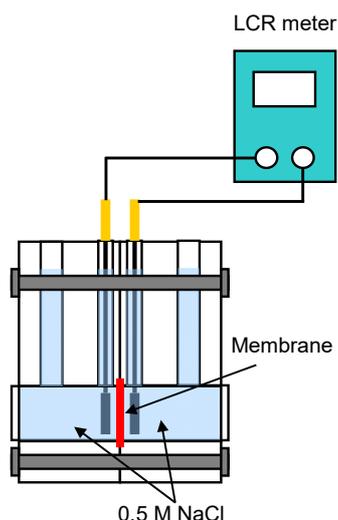


Figure 2. Apparatus for membrane resistance

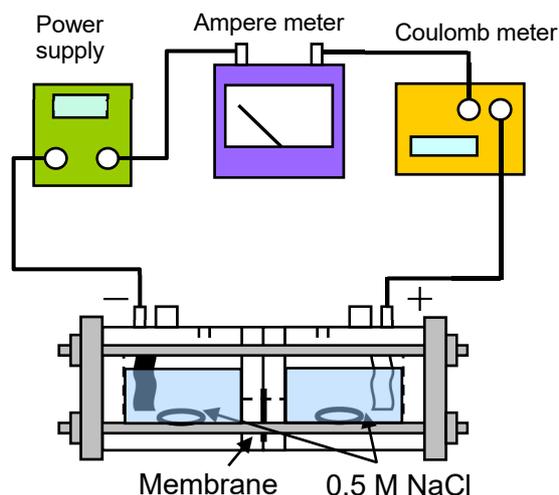


Figure 3. Apparatus for measuring dynamic transport number

## 2. 10 機械的強度の測定

作製した膜の機械的強度を評価するために、島津小型卓上試験機 EZ Test シリーズ (SHIMAZU, EZ-Test 500N) を用いて応力-歪試験を行った。JIS 規格のポンチを用いて試料を幅 2 mm, 長さ 3 cm のダンベル状に打ち抜き、標点間距離 2 cm で引張試験用ホルダーに配置し、一定速度 (10 mm/min) で引っ張ることで応力-歪曲線を得た。測定前後の膜厚と膜幅を測定し、破断点から最大破断応力および伸び率、応力-歪曲線の初期勾配からヤング率を求めた。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 マクロ開始剤の合成

$^1\text{H}$  NMR スペクトル測定により CM-PSF の構造決定を行った。Fig. 4 に  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの一例を示す。このスペクトルにおいて、化学シフト 4.6 ppm にクロロメチル基特有のシグナルが観測されたことから、PSF のクロロメチル化が行われていることを確認した。またクロロメチル化率 ( $C_{\text{CM}}^{\text{P}}$ ) は  $^1\text{H}$  NMR スペクトルから以下の式を用いて算出した。

$$C_{\text{CM}}^{\text{P}} (\text{mol}\%) = \frac{\text{CM}(\text{mol})}{\text{CM}(\text{mol}) + \text{PSF}(\text{mol})} \times 100 \quad (5)$$

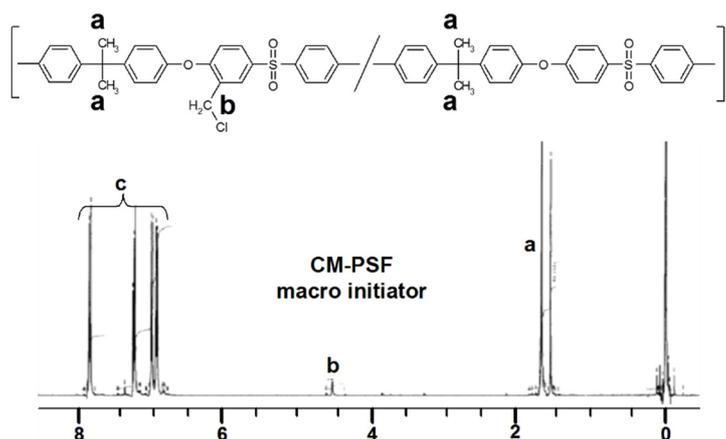
$$\text{PSF}(\text{mol}) : \text{CM}(\text{mol}) = \frac{(A)}{6} : \frac{(B)}{2}$$

(A) および (B) はそれぞれ  $^1\text{H}$  NMR 測定により得られた化学シフト 1.7 ppm におけるメチル基のピーク面積の積分値、化学シフト 4.6 ppm におけるクロロメチル基のシグナルの積分値である。

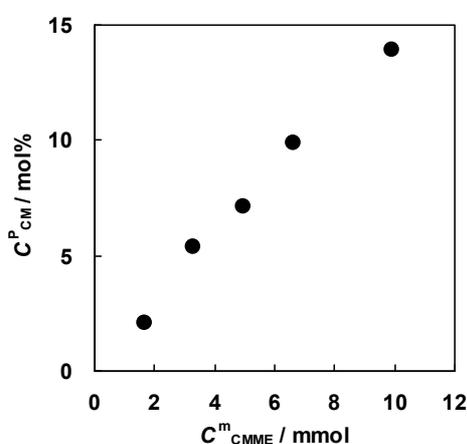
Fig. 5, Fig. 6 に分子量 35,000 および 75,000 の PSF (以下、それぞれ PSF35, PSF75 と略す。)を用いて CM-PSF を合成した時の CMME 添加量 ( $C_{\text{CMME}}^{\text{m}}$ ) と  $^1\text{H}$  NMR から求めた  $C_{\text{CM}}^{\text{P}}$  の関係をそれぞれ示す。いずれの場合も  $C_{\text{CMME}}^{\text{m}}$  の増加に伴い  $C_{\text{CM}}^{\text{P}}$  が増加する傾向が見られた。これより MI 中の  $C_{\text{CM}}^{\text{P}}$  は  $C_{\text{CMME}}^{\text{m}}$  を調整することにより制御可能であることが判明した。これ以降は分子量が高く、成膜性に優れた PSF75 の結果を中心に報告する。

### 3. 2 グラフト共重合体の NMR 結果及び合成条件とイオン交換容量との関係

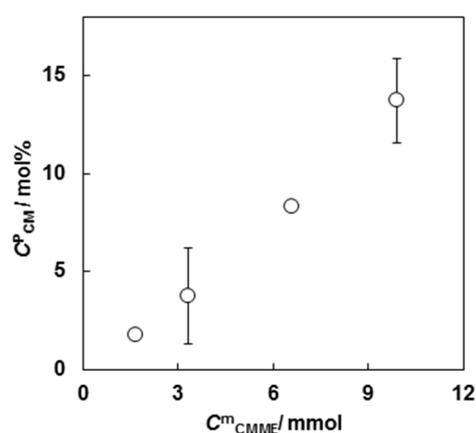
合成した PSF-g-EtSS グラフト共重合体の構造を確認するために  $^1\text{H}$  NMR スペクトル測定を行った。Fig. 7 にその一例を示す。グラフト共重合体の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおいて、化学シフト 1.4-1.6 ppm 付近にエチル基特有のシグナルが見られることから、CM-PSF 上に EtSS 基が導入されたことを確認した。Fig. 8 に PSF75 から作製した PSF-g-SSA 膜のイオン交換容量 (IEC) とグラフト重合時の反応溶液中の EtSS モノマー量との関係を示す。この図より EtSS 量の増加に伴い PSF-g-SSA 膜の IEC は増加した。これより、グラフト重合時、EtSS の添加量を調整することにより、PSF-g-SSA 膜の IEC が制御可能であることが判明した。



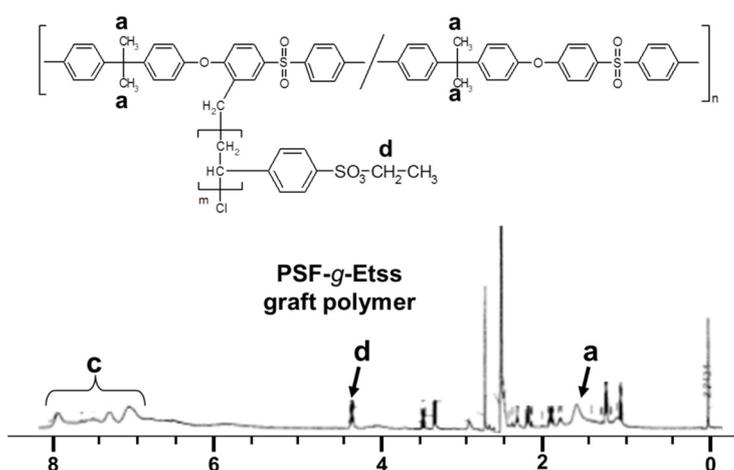
**Figure 4.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of CM-PSF macro initiator. a, 1.7 ppm ( $\text{CH}_3$  in PSF and CM-PSF); b, 4.6 ppm ( $\text{CH}_2\text{Cl}$  in CM-PSF); c, 7.0~8.0 ppm without 7.2 ppm (Aromatic protons in PSF and CM-PSF); 7.2 ppm peak is the proton of  $\text{CHCl}_3$ , 1.6 ppm peak is the proton of  $\text{H}_2\text{O}$



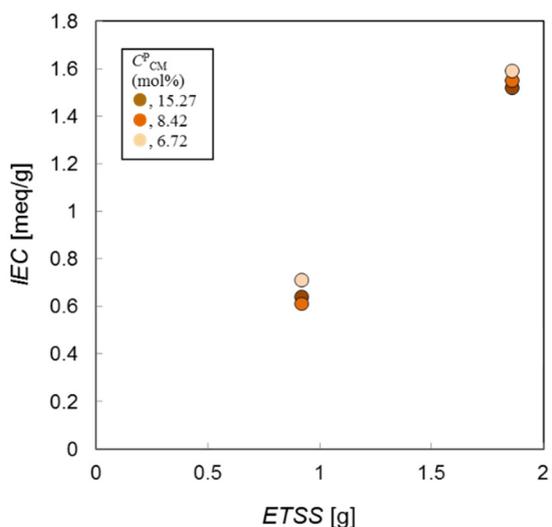
**Figure 5.** CMME amount in feed solution as a function of chloromethyl group content in CM-PSF35 macro initiator



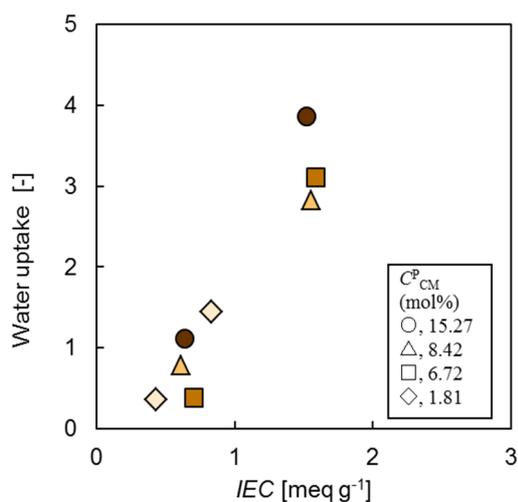
**Figure 6.** CMME amount in feed solution as a function of chloromethyl group content in CM-PSF75 macro initiator



**Figure 7.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of CM-PSF macro initiator and a graft copolymer, PSF-g-EtSS. a, 1.6 ppm ( $\text{CH}_3$  in PSF and CM-PSF); c, 7.0-8.0 ppm (Aromatic protons in PSF and CM-PSF); d, 4.3 ppm ( $-\text{SO}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) 2.5 ppm peak is the proton of DMSO, 3.4 ppm peak is the proton of  $\text{H}_2\text{O}$



**Figure 8.** Ion exchange capacity of PSF-g-SSA membranes as a function of EtSS contents in the reaction solution of the graft copolymerization: EtSS



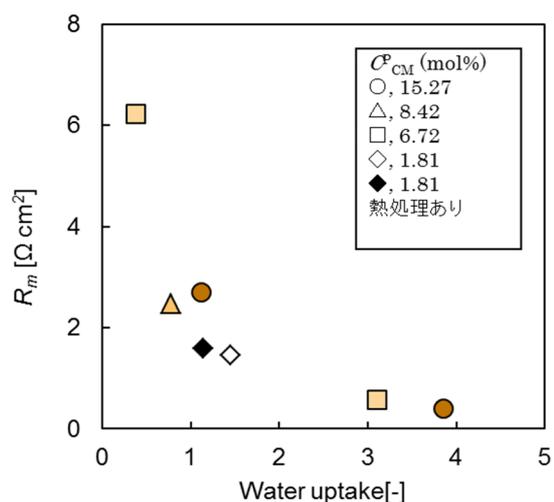
**Figure 9.** Water uptake of the PSF-g-SSA (PSF75) membrane as a function of IEC

### 3. 3 高分子電解質膜の膜含水率とイオン交換容量との関係

**Fig. 9** に PSF75 を主鎖高分子とした種々のクロロメチル化率を有する MI からグラフト重合して得られた PSF-g-SSA 膜の IEC と膜含水率との関係を示す。この結果より、膜含水率は MI のクロロメチル化率 ( $C^p_{CM}$ ) にほとんど依存せず、IEC の増加に伴い増加した。これは膜含水率がグラフト共重合体の構造よりも荷電基である SSA のグラフト量の増加に伴う膜内外の浸透圧差の増加の影響が大きいことによると考えられる。

### 3. 4 高分子電解質膜の膜抵抗と膜含水率との関係

**Fig. 10** に PSF-g-SSA 膜の膜抵抗と膜含水率との関係を示す。膜抵抗は  $C^p_{CM}$  に殆ど依存せず膜含水率の増加に伴い減少した。これは **Fig. 9** に示すように膜含水率は IEC にほぼ比例して増えるため、PSF-g-SSA 膜のイオン交換基である SSA のグラフト量の増加に伴い IEC が増加すると、イオン交換基の周りに水を含むイオンチャンネルの数が増加するためだと考えられる。同条件で測定した市販イオン交換膜である Neosepta® CMX (Astom Co.) の膜抵抗、 $3.0 \Omega \text{cm}^2$  と比較すると、PSF-g-SSA 膜は膜含水率が 0.7 以上では CMX よりも低い膜抵抗となり、膜含水率が 3.8 の膜において最も低い膜抵抗、 $0.25 \Omega \text{cm}^2$  を示した。



**Figure 10.** Membrane resistance,  $R_m$ , of the PSF-g-SSA (PSF75) membranes as a function of water uptake

### 3. 5 高分子電解質膜の機械的強度と膜含水率との関係

**Fig. 11** に得られた PSF-g-SSA 膜の最大破断応力と膜含水率の関係を示す。PSF-g-SSA 膜の膜含水率の増加に伴い最大破断応力は減少したが、膜含水率が 1.5 以下で 10 MPa 以上の引張り強度を示した。市販陽イオン交換膜である CMX の同条件における引張り強度は 30 MPa 以上であるが、この膜が PVC 製織布の支持体を包埋してい

るのに対して、PSF-g-SSA 膜は支持体を有さない自立膜であることから、PSF-g-SSA 製のイオン交換基部分は高い機械的強度を有することが判明した。そのため、ポリスルホン多孔性中空糸膜を支持体として、この上に PSF-g-SSA グラフト共重合体をコーティングすることで、高い機械的強度を有する中空糸型イオン交換膜の作製が期待できる。

### 3. 6 高分子電解質膜の膜抵抗および動的輸率と膜含水率との関係

Fig. 12 に PSF75 を用いて得られた PSF-g-SSA 膜の動的輸率と膜抵抗との関係を示す。動的輸率が 1.0 に近いほど、対イオン選択性が高い理想的なイオン交換膜であり、また膜抵抗が低いほど、低エネルギーでの脱塩が行えるため、この図の左上に位置する膜が高性能なイオン交換膜といえる。同条件で測定した市販イオン交換膜である CMX の輸率は 0.98、膜抵抗は  $3.0 \Omega\text{cm}^2$  であるのに対して、PSF-g-SSA 膜は膜含水率が 1.3 の膜において動的輸率、0.90、膜抵抗、 $1.8 \Omega\text{cm}^2$ 、また膜含水率が 0.8 の膜において輸率、0.93、膜抵抗、 $2.3 \Omega\text{cm}^2$  を示し、市販イオン交換膜よりも高い性能を示した。これは、PSF-g-SSA 膜が高機械的強度の主鎖高分子の PSF 相の中に、陽イオン交換基となる SSA のグラフト鎖相が高密度に存在してイオンチャンネルを形成する構造を有するためだと考えられる。

## 4. 結 言

本研究では機械的強度が高いポリスルホン PSF をクロロメチル化した CM-PSF マクロ開始剤 (MI : CM-PSF) を合成した。そしてこの主鎖高分子に原子移動ラジカル (ATRP) 法を用いて、側鎖に EtSS 基を有する PSF-g-EtSS グラフト共重合体を合成した。得られた PSF-g-EtSS の溶液を用いて膜を作製した。この膜の EtSS 基を加水分解して陽イオン交換基となる SSA に変換することで陽イオン交換膜 (PSF-g-SSA 膜) を作製した。作製した膜のイオン交換膜の IEC、膜含水率、機械的強度、膜抵抗、動的輸率を評価した。

合成した MI の  $^1\text{H NMR}$  スペクトル測定により反応におけるクロロメチル化剤の CMME 添加量 ( $C_{\text{EtSS}}^m$ ) を調節することで、クロロメチル化率 ( $C_{\text{CM}}^p$ ) の制御が可能であることが判明した。またこの MI に EtSS 基をグラフト後、加水分

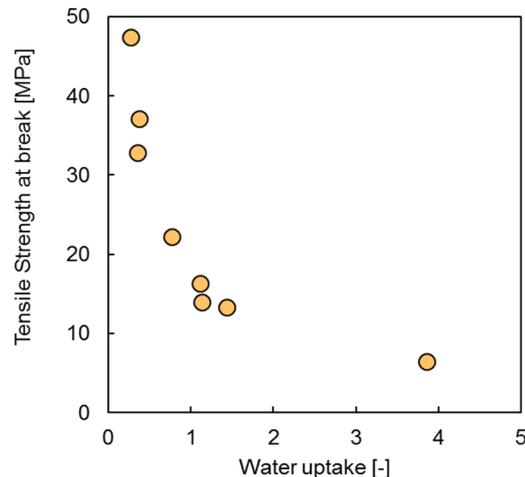


Figure 11. Membrane resistance,  $R_m$ , of the PSF-g-SSA (PSF75) membranes as a function of water uptake

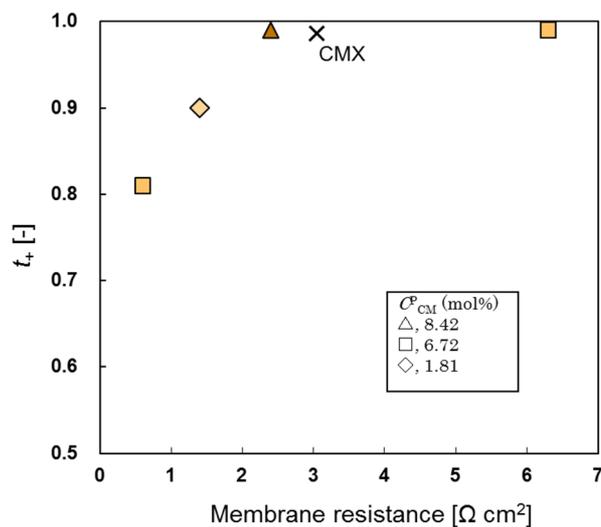


Figure 12. Dynamic transport number,  $t_+$ , of the PSF-g-SSA (PSF75) membranes as a function of membrane resistance

解して得られた PSF-g-SSA 膜の IEC はグラフト重合時の EtSS 添加量で制御可能であり、ATRP により側鎖長の異なるグラフト共重合体を合成できることが判明した。

作製した PSF-g-SSA 膜の膜含水率は MI の  $C_{\text{CM}}^p$  にほとんど依存せず、IEC の増加に伴い増加した。また膜抵抗は  $C_{\text{CM}}^p$  にほとんど依存せず膜含水率の増加に伴い減少し、膜含水率が 0.7 以上では市販イオン交換膜 CMX よりも低い膜抵抗が得られ、膜含水率が 3.8 の膜において最も低い膜抵抗、 $0.25 \Omega\text{cm}^2$  を示した。イオン交換膜の特性

で最も重要となる指標である輸率と膜抵抗の関係において、この膜は膜含水率が 0.8 の膜において輸率, 0.98, 膜抵抗,  $2.3 \Omega\text{cm}^2$  を示し、市販イオン交換膜よりも高い性能を示した。またこの膜の最大破断応力は膜含水率の増加に伴い減少したが、膜含水率が 1.5 以下で 10 MPa 以上の最大破断応力を示した。市販イオン交換膜が PVC 製織布の支持体を包埋しているのに対して、PSF-g-SSA 膜は支持体を有さない自立膜であることから、PSF-g-SSA 製のイオン交換基部分は高い機械的強度を有することが示された。

これらの結果より、今後、ポリスルホン多孔性中空糸膜を支持体として、この上に PSF-g-SSA グラフト共重合体をコーティングすることで、高機械的強度と高イオン選択性・低抵抗を有する中空糸型イオン交換膜が得られることが期待できる。

#### 参考文献

- 1) K. Marui, K. Tokunaga, Y. Terashima, H. Suenaga, A. Kumano. Forward-osmosis hollow-fiber membrane element and membrane module. WO2015020197 A1. 2015-02-12.
- 2) R. Kiyono, G. H. Koops, Mixed matrix microporous hollow fibers with ion-exchange functionality, *J. Membr. Sci.*, **231**, 109-115 (2004).
- 3) M. Higa, K. Toyota, T. Sugimoto, Characterization of hydrophilic hollow fiber membranes prepared from poly (vinyl alcohol), *Desalin. Water Treat.*, **17**, 199-203 (2010).
- 4) M. Higa, M. Nishimura, K. Kinoshita, Characterization of cation-exchange membranes prepared from poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl alcohol-b-styrene sulfonic acid) A. Jikihara, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 6161-6168 (2012).
- 5) J. Chen, M. Asano, Y. Maekawa, M. Yoshida, Fuel cell performance of polyetheretherketone-based polymer electrolyte membranes prepared by a two-step grafting method *J. Membr. Sci.*, **319**, 1-4 (2008).

## Development of Hollow Fiber Ion Exchange Membrane Having High Ionic Permeability

Yuriko Kakihana<sup>1</sup>, Hideto Matsuyama<sup>1</sup>, Ryosuke Takagi<sup>1</sup>, Masahiro Yasukawa<sup>1</sup>, Mitsuru Higa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kobe University, <sup>2</sup>Yamaguchi University

### Summary

The goal of this study is to prepare novel hollow fiber (HF) type cation-exchange membranes (CEMs) from polysulfone (PSF)-based graft copolymers. To this end, in this study, PSF with graft chains of poly (sodium *p*-styrenesulfonate) (PSF-*g*-PSSS) were synthesized, and flat sheet PSF-based CEMs were prepared from the graft copolymers. We measured the ionic transport properties of the obtained CEMs to evaluate the relationship between the transport properties and the preparation conditions.

In order to prepare such a graft copolymer, a macro-initiator of chloromethylated polysulfone was prepared by chloromethylation of polysulfone with chloromethyl methyl ether to introduce a chloromethyl group into the polysulfone main chain. A graft copolymer was synthesized using atom transfer radical polymerization (ATRP) by grafting *p*-styrene sulfonate (EtSS) on the macro-initiator changing EtSS content in the polymers. PSF-based CEMs were prepared by casting a 1-methyl-2-pyrrolidinone solution of the graft copolymers on a teflon sheet and drying in a vacuum at 80 °C for 24 h, and then by immersing the obtained membrane in hot water (95 °C) for 24 h to remove the ethyl groups of EtSS by hydrolysis reaction.

The ion-exchange capacity (*IEC*) of the CEMs increases with increasing of the EtSS content in the reaction mixture. The *IEC* has a good correlation with EtSS content in the reaction mixture. This means that the side chain length of the graft-copolymer will be controlled by changing the EtSS content in the reaction mixture. Mechanical properties (tensile strength) of the CEMs increased with the decrease in water uptake.

The dynamic transport number of the CEMs increased as the membrane resistance increased. The transport number of the CEM (CM content = 8.4 mol%, and EtSS ratio = 46 wt.%) was 0.98, and the same as that of CMX. The membrane resistance of the CEM was 2.3 Ω·cm<sup>2</sup>, and lower than that of CMX, 3.0 Ω·cm<sup>2</sup>. The flat sheet PSF-based CEMs did not have any support materials although CMX had support materials such as PVC cloth. Hence, HF type CEMs will be prepared from PSF-*g*-PSSS. The results in this paper indicate that HF type CEMs prepared from PSF-*g*-PSSS will have both high counter-ion selectivity and high ionic flux. Therefore, the HF type CEMs have potential applications to diffusion dialysis processes in many fields such as the purification of acid or alkaline streams.