

電子線グラフト重合法による
ポリエチレン基材製塩用イオン交換膜の開発

2019年1月

千葉大学大学院工学研究科
共生応用化学専攻 共生応用化学コース

永谷 剛

(千葉大学審査学位論文)

電子線グラフト重合法による
ポリエチレン基材製塩用イオン交換膜の開発

2019年1月

千葉大学大学院工学研究科
共生応用化学専攻 共生応用化学コース

永谷 剛

目次

第 1 章 序論

1.1	本研究の背景	1
1.1.1	日本における製塩の歴史	
1.1.2	イオン交換膜製塩法	
1.2	製塩用イオン交換膜	12
1.2.1	製塩用イオン交換膜開発の歴史	
1.2.2	製塩用イオン交換膜に求められる性能	
1.2.3	製塩用イオン交換膜開発における現状と課題	
1.3	電子線グラフト重合法による製塩用イオン交換膜製造の提案	
1.3.1	電子線グラフト重合法	16
1.3.2	電子線グラフト重合法による製塩用イオン交換膜製造法の検討	
1.3.2.1	基材	
1.3.2.2	電子線照射工程	
1.3.2.3	グラフト重合工程	
1.3.2.4	イオン交換基導入工程	
1.4	本研究の目的と構成	22
1.4.1	目的	
1.4.2	本論文の構成	
1.4.3	本論文の新規性	
	第 1 章の引用文献	26

第 2 章 電子線グラフト重合法によるポリエチレン基材製塩用 イオン交換膜の作製 -陽イオン交換膜-

2.1	緒言	31
2.2	実験	33
2.2.1	基材と試薬	

2.2.2	電子線グラフト重合および陽イオン交換基の導入	
2.2.3	陽イオン交換膜のイオン交換容量および含水率の測定	
2.2.4	陽イオン交換膜の引張強度の測定	
2.2.5	陽イオン交換膜の電気抵抗の測定	
2.2.6	陽イオン交換膜の厚さ方向におけるイオン交換基分布の測定	
2.2.7	陽イオン交換膜の電気透析性能の評価	
2.3	結果および考察	41
2.3.1	各ポリエチレンフィルムのスチレングラフト率	
2.3.2	イオン交換膜のイオン交換容量と含水率	
2.3.3	イオン交換膜の膜抵抗およびスルホン基の膜厚方向分布	
2.3.4	イオン交換膜の引張強度および電気透析での海水濃縮性能	
2.4	結言	56
第2章の引用文献		58

第3章 電子線グラフト重合法によるポリエチレン基材製塩用

イオン交換膜の作製 -陰イオン交換膜-

3.1	緒言	61
3.2	実験	62
3.2.1	基材と試薬	
3.2.2	電子線グラフト重合および陰イオン交換基の導入	
3.2.3	陰イオン交換膜のイオン交換容量および含水率の測定	
3.2.4	陰イオン交換膜の引張強度の測定	
3.2.5	陰イオン交換膜の電気抵抗の測定	
3.2.6	陰イオン交換膜の厚さ方向におけるイオン交換基分布の測定	
3.2.7	陰イオン交換膜の電気透析性能の評価	
3.3	結果および考察	70
3.3.1	各ポリエチレンフィルムのクロロメチルスチレングラフト率	
3.3.2	陰イオン交換膜のイオン交換容量と含水率	

3.3.3 陰イオン交換膜の膜抵抗およびアミノ基の膜厚方向分布	
3.3.4 製塩用イオン交換膜としての性能評価	
3.4 結言	83
第3章の引用文献	85

第4章 電子線グラフト重合法によるポリエチレン基材製塩用

イオン交換膜の作製 -1価イオン選択透過性能をもつ陰イオン交

換膜-

4.1 緒言	89
4.2 実験	93
4.2.1 基材と試薬	
4.2.2 CMSのグラフト重合および陰イオン交換基の導入	
4.2.3 CMS (dg) 膜への TMHDA 導入部位の測定	
4.2.4 CMS-TMHDA (dg, x) -TMA 膜の電気透析性能の評価	
4.3 結果および考察	99
4.3.1 TMHDA 処理での反応率に与える CMS (dg) 膜のグラフト率の影響	
4.3.2 TMHDA 導入部位の膜厚方向分布	
4.3.3 CMS-TMHDA (dg, x) -TMA 膜の膜抵抗	
4.3.4 CMS-TMHDA (dg, x) -TMA 膜の電気透析性能	
4.4 結言	106
第4章の引用文献	107

第5章 電子線グラフト重合法によるポリエチレン基材製塩用

イオン交換膜の作製 -架橋を導入した陽イオン交換膜-

5.1 緒言	111
5.2 実験	112
5.2.1 基材と試薬	

5.2.2	架橋を導入した陽イオン交換基の作製	
5.2.3	陽イオン交換膜の物性評価	
5.2.4	陽イオン交換膜の電気透析性能の評価	
5.3	結果および考察	119
5.3.1	陽イオン交換膜のイオン交換容量, 含水率, および引張強度	
5.3.2	陽イオン交換膜の膜抵抗	
5.3.3	陽イオン交換膜の濃縮性能	
5.3.4	陽イオン交換膜の濃縮性能	
5.4	結言	127
第 5 章の引用文献		129

第 6 章 電子線グラフト重合法によるポリエチレン基材製塩用 イオン交換膜の製造 -工業化技術の開発-

6.1	緒言	133
6.2	実験	134
6.2.1	基材と試薬	
6.2.2	陽イオン交換膜製造方法	
6.2.3	陰イオン交換膜製造方法	
6.2.4	イオン交換膜の電気抵抗の測定	
6.2.5	イオン交換膜の電気透析性能の評価	
6.2.5.1	CMS-St (14.3, <i>dg</i>) 陽イオン交換膜の評価	
6.2.5.2	CMS-TMHDA (<i>dg</i>) -TMA 陰イオン交換膜の評価	
6.3	製造装置	145
6.3.1	電子線照射装置	
6.3.2	ハーフサイズグラフト重合装置	
6.3.3	ハーフサイズ陽イオン交換基導入装置	
6.3.4	ハーフサイズ陰イオン交換基導入装置	
6.4	製造結果	156

6.4.1	陽イオン交換膜	
6.4.2	陰イオン交換膜	
6.5	実用化モデル透析装置を用いた長期透析試験	165
6.5.1	試験設備	
6.5.2	実用化モデル透析装置の仕様および試験条件	
6.5.3	長期透析試験結果	
6.6	結言	172
第 6 章	の引用文献	173

第 7 章 総括と今後の展望

7.1	各章のまとめ	177
第 1 章	序論	
第 2 章	-陽イオン交換膜-	
第 3 章	-陰イオン交換膜-	
第 4 章	-1 価イオン選択透過性能をもつ陰イオン交換膜-	
第 5 章	-架橋を導入した陽イオン交換膜-	
第 6 章	-工業化技術の開発-	
7.2	本論文の意義と価値	180
7.2.1	工業的意義	
7.2.2	科学的価値	
7.3	今後の展望	182
謝辞		183

第 1 章 序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 日本における製塩の歴史

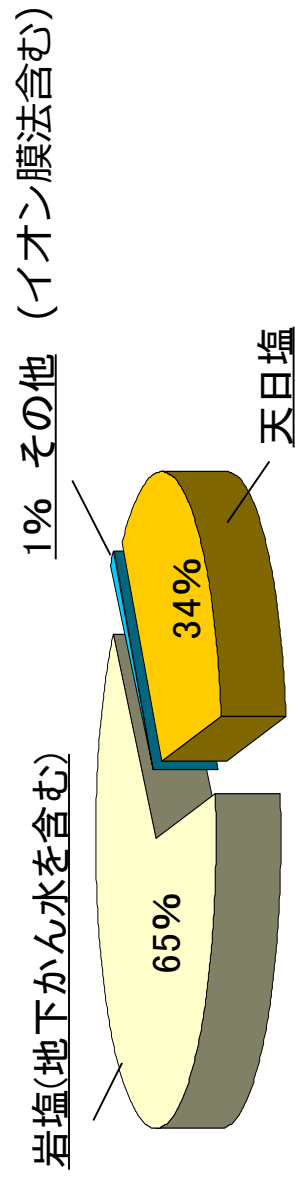
塩化ナトリウムは全ての動物の生理的過程で必要不可欠なものであり，栄養参照量（Nutrition Reference Values: NRVs）が定められている¹⁻³⁾．また，塩は代替の利かない食品であり，日本では律令時代から戦国時代初期まで，給与の一部として用いられていた．塩が生命の維持にいかに重要であるかは，「敵に塩を送る」の語源となった「義塩」の話からもうかがいしれる⁴⁻⁷⁾．

世界の塩の生産量は年間 2 億 4000 万トンにもおよぶ⁸⁾．世界の塩の生産方法は，岩塩，地下かん水を原料とした手法や海水を原料とした天日による製塩法が主流である（**Fig. 1-1**）⁹⁾．一方で，日本は岩塩，地下かん水といった資源が無く，また，天日製塩に適した条件（土地や日照）を持たない（**Fig. 1-2**）¹⁰⁾．そのため，古代から日本の製塩は，海水を原料に用い，「いかにして効率よく濃い塩水（かん水）を採取するか（採かん）」を課題として発展してきた．

万葉集にもその名が残る「藻塩焼き」は，宮城県御釜神社で神事として，いまなお受け継がれている（**Fig. 1-3**）¹¹⁾．平安時代以降は人口の急増に伴い塩の需要も急増し，自然浜式塩田法や揚げ浜式塩田法（**Fig. 1-4**）¹¹⁾といった塩田を用いた製塩が発展していく．江戸時代初期に兵庫県赤穂市で始まった入浜式塩田法（**Fig. 1-5**）¹¹⁾は潮の干満を利用して塩田地盤に海水を導き，毛細管現象によって塩田表面に散布した撒砂に供給，蒸発させ，塩が付着した撒砂から海水で浸出してかん水を得る方法である．

1905 年に塩専売制が施行された当初は，入浜式塩田法や揚げ浜式塩田法などの塩田による製塩法が主流であったが，1952 年，流下式

世界の総塩生産量 = 年間約2.4億トン



日本の総塩生産量 = 年間約94万トン(イオン膜法)

Fig. 1-1 世界の塩生産⁹⁾

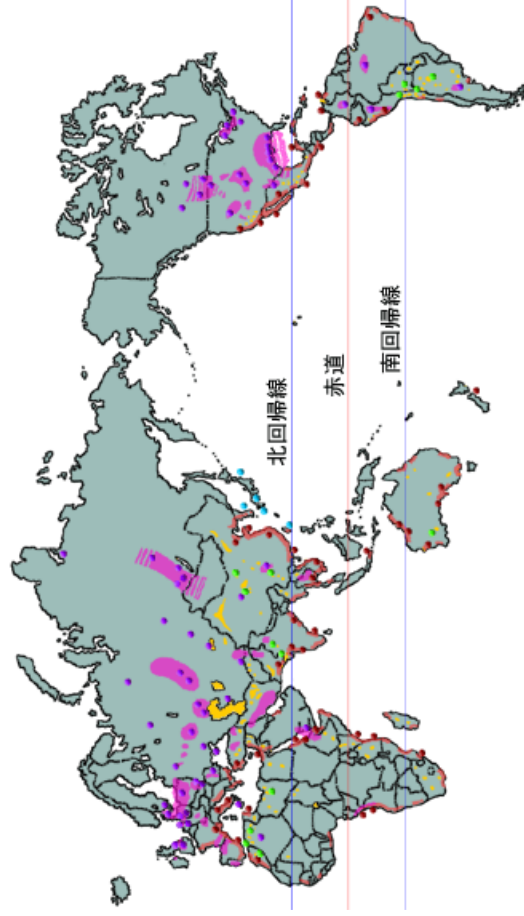
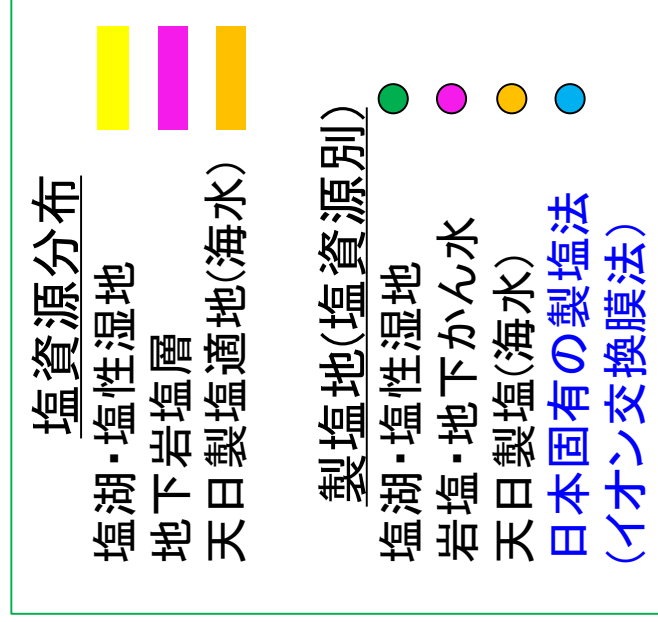


Fig. 1-2 世界の塩資源¹⁰⁾



Fig. 1-3 藻塩焼き ¹¹⁾



Fig. 1-4 揚げ浜式塩田法 ¹¹⁾



Fig. 1-5 入浜式塩田法 ¹¹⁾

塩田法 (**Fig. 1-6**)¹¹⁾への転換が決定された。流下式塩田法とは 2 段階の方法で海水を濃縮する方法である。はじめに、2 段または 3 段の表面に砂利を敷いた傾斜を持つ粘度地盤の上部から海水を流下させて太陽熱で濃縮させる。続いて、得られたかん水を、竹の小枝を束ねた枝条を傘状に 5~6 段連ねた枝条架装置の最上部から落下させることで太陽熱と風によって蒸発濃縮する手法である。本方法は 1972 年イオン交換膜製塩法が導入されるまで用いられた^{4-7, 12-15)}。

1.1.2 イオン交換膜製塩法

日本における製塩の歴史は、「いかにして効率よく濃い塩水(かん水)を採取するか(採かん)」を課題として発展してきた。しかしながら、塩田を主とした手法は基本的に天候に左右される手法であり、工業的であるとは言い難かった。我が国における塩の生産が工業化されたのは、1972 年にイオン交換膜製塩法が導入されてからといわれている。

イオン交換膜製塩法の概要を **Fig. 1-7** に示す¹⁶⁾。イオン交換膜製塩法は、砂ろ過工程、電気透析工程、晶析工程および乾燥工程からなり、電気透析工程でのイオン交換膜を用いた海水濃縮を基幹技術とした製塩法である。電気透析工程に用いられる電気透析槽 (**Fig. 1-8**)¹⁷⁾は 1~2m² の陽、陰イオン交換膜をスペーサーといわれる網を介して 0.5mm 程度の間隔で、締め付けられている。最小締め付け単位はスタックとよばれ、約 400 枚のイオン交換膜で構成される。電気透析槽 1 槽は約 10 スタックで構成されるため、1 槽あたりのイオン交換膜は陽、陰あわせ 4000 枚ほどになる¹⁶⁻¹⁸⁾。

電気透析槽における濃縮原理を **Fig. 1-9** に示す。電気透析槽の両端から直流電気を流すと、海水中の陽イオンは陰極に向かい、陽イオ



Fig. 1-6 流下式塩田法 ¹¹⁾

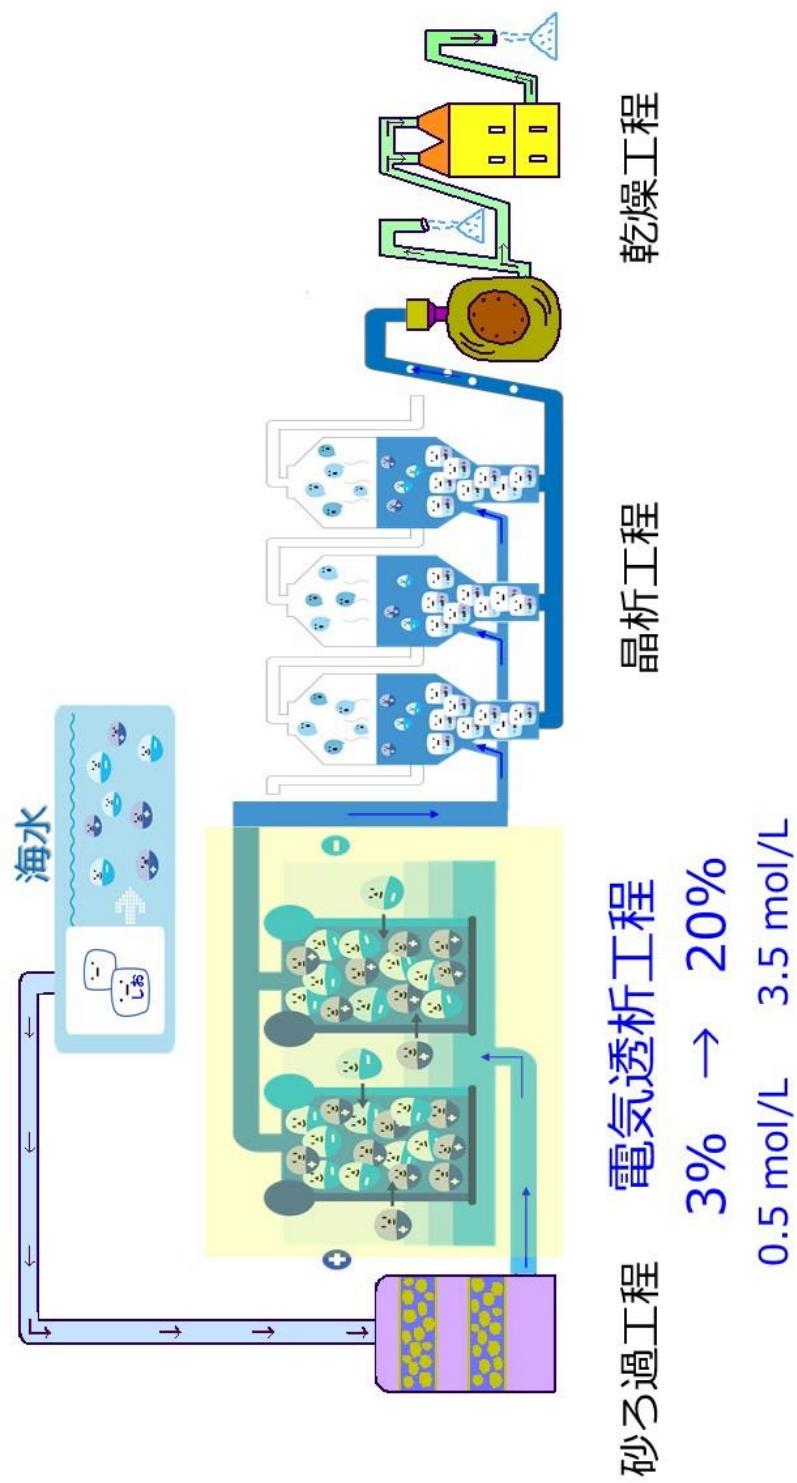


Fig. 1-7 イオン交換膜製塩法の概要¹⁶⁾



Fig. 1-8 海水濃縮工程に用いられる電気透析槽¹⁷⁾

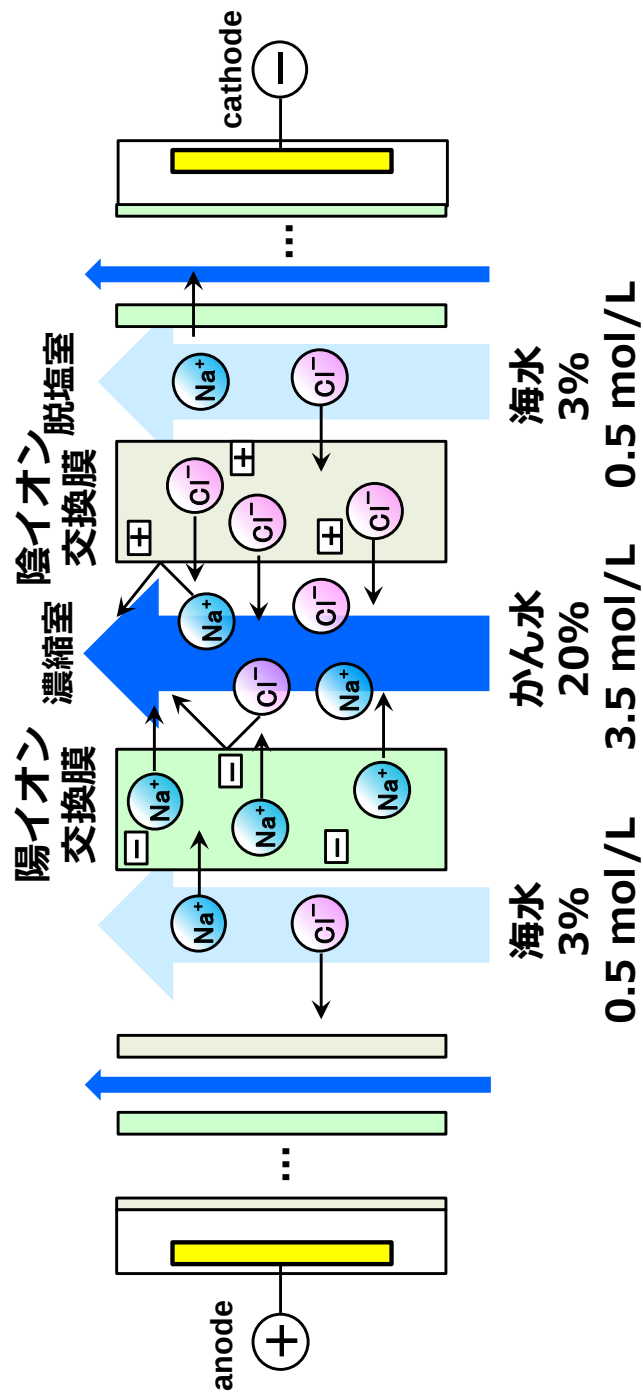


Fig. 1-9 電気透析槽における濃縮原理

ン交換膜を透過したのち陰イオン交換膜で停止する。一方、陰イオンは陽極に向かい、陰イオン交換膜を透過したのち陽イオン交換膜で停止する。このようなイオンの移動によって膜間の海水は 1 間隔おきに濃縮室と脱塩室に分かれ、濃縮室のかん水は海水の約 7 倍程度まで濃縮される。

イオン交換膜製塩法の導入によって国内の塩の生産量は飛躍的に向上した。20 数社あった製塩会社は整理、統合され、7 社 7 プラントの大規模製塩事業所のみが存続することになり、1997 年の塩専売制度廃止以降の構造改革などを経て、現在では 4 社 5 プラントに集約された。それぞれのプラントでは、10 数槽の電気透析槽が稼働している¹⁴⁾。

1.2 製塩用イオン交換膜

1.2.1 製塩用イオン交換膜開発の歴史

イオン交換膜製塩法に用いられる製塩用イオン交換膜は、旭化成工業株式会社、旭硝子株式会社、徳山曹達株式会社の 3 社で開発が進められた。旭化成工業株式会社では 1950 年頃から開発が始まった。旭硝子株式会社では 1960 年頃には製膜工場が建設され、1965 年には現在もちいられている膜の原型であるスチレンージビニルベンゼン系共重合膜の生産が始まった。徳山曹達株式会社では 1960 年代にスチレンージビニルベンゼンを中心とした重合系膜の開発が始まった^{15,19-23)}。現在では、旭硝子株式会社および株式会社アストム

(1995 年に旭化成工業株式会社と徳山曹達株式会社によって炭化水素系イオン交換膜の製造合併会社として設立) の 2 社によって、製塩用イオン交換膜およびそれを用いた電気透析槽が製塩会社に供給されている。

製塩用イオン交換膜の基本的な構造は両メーカー間で大きな違いは無い。熱重合によるスチレン-ジビニルベンゼン系の 3 次元架橋構造を持ち、補強布によって強度を維持している。一般的に、陽イオン交換膜におけるイオン交換基はスルホン酸基であり、陰イオン交換膜におけるイオン交換機は 4 級アンモニウム塩基である²³⁻²⁴⁾。

製塩用イオン交換膜の性能向上および電気透析槽の最適化は膜メーカーで独自に開発が進められてきた^{20-22,25-27)}。製塩会社では、電気透析工程の性能向上に合わせ、製塩工程全体の最適化を進め、塩の生産量の向上、生産コストの低減に努めている¹⁴⁾。

1.2.2 製塩用イオン交換膜に求められる性能

製塩用のイオン交換膜にとって最も重要な性能は、低抵抗での高濃度濃縮性能である。イオン交換膜の抵抗を減少させることは電気透析工程での省エネルギー効果を促進し、また、かん水の濃度を高濃度にまでできることは、後続の晶析工程での省エネルギーを達成させる。このようにイオン交換膜の低抵抗での高濃度濃縮は、製塩コストを低減させる効果が非常に大きい。たとえば、吉川はかん水濃度を維持したままイオン交換膜の電気抵抗を 50%低減することにより、エネルギーコストは 2.5%、設備コストは 5.6%、製塩コストは 8.1%低減可能であることを報告している¹⁶⁾。

また、製塩用のイオン交換膜には機械的強度が要求される。電気透析槽に用いられるイオン交換膜の面積は大きい（1～2 m² 以上）。そのうえ、電気透析槽への装着や定期的な表面洗浄は手作業で行われている。したがって、取扱い過程での物理的な破損が発生するリスクが大きい。また、補強布をつかって強度を向上させているものの、その基本構造はスチレン-ジビニルベンゼン系の 3 次元架橋重合体であり、

長期使用時における補強布からのイオン交換体の剥離などが予測される。イオン交換膜における機械的強度の向上は設備コストの低減にもつながり、耐用年数を約 2 倍とすることで製塩コストは 8.0%低減可能と報告されている^{16,28)}。

さらに、製塩用の陽、陰イオン交換膜は 2 価イオン難透過性も要求される。これは、陽イオン交換膜におけるカルシウムおよびマグネシウムイオンの難透過性能と陰イオン交換膜における硫酸イオン難透過性能を示す。電気透析による海水濃縮で得られるかん水中におけるカルシウムイオンおよび硫酸イオン濃度が増加すると石膏 (CaSO_4) が発生する(**Fig. 1-10**)。石膏が析出すると電気透析槽の運転で、流路の閉塞、水解などのさまざまなトラブルを発生させ、イオン交換膜の破損をまねく。そのため、スケール発生の抑制および電気透析の安定運転を目的として、製塩用の陽、陰イオン交換膜には 2 価イオン難透過性処理がそれぞれ施されている。陽イオン交換膜における 2 価イオン難透過処理はイオン交換膜製造後の薬剤による表面処理法が採用されている。一方、陰イオン交換膜における 2 価イオン難透過処理はイオン交換膜製造時に表面処理を施す手法が採用されている²⁴⁻²⁶⁾。

1.2.3 製塩用イオン交換膜開発における現状と課題

熱重合法で製造される製塩用イオン交換膜は、すでに開発から 50 年以上が経過している。その間に、さまざまな改良が加えられイオン交換膜の性能は向上してきたが、すべての検討がなされており、更なる性能向上は困難な状況にある。

一方で、膜メーカー以外における製塩用イオン交換膜に関する研究は驚くほど少ない²⁸⁻³⁰⁾。日本における製塩法の歴史、製塩用イオン交換膜の開発の歴史、製塩用イオン交換膜に求められる性能の特殊性



**Fig. 1-10 電気透析による海水濃縮過程で
膜表面に発生した石膏**

などによって、後発メーカーによる参入が難しかった点にある。近年では膜メーカーにおける研究も陽、陰イオン交換膜の 2 価イオン難透過性処理に関する検討がほとんどであり、イオン交換膜製造法に関する検討はおこなわれていない。

このような状況を打破するため、平成 18 年から平成 22 年にかけてイオン交換膜法製造業者の委託を受け、塩事業センターが受託元となり、膜メーカーおよび大学研究者とともに次世代イオン交換膜の開発研究「塩製造技術高度化研究開発事業」が実施された³¹⁾。本事業は新規のイオン交換膜製造法の確立を目的とし、電子線グラフト重合法および細孔フィリング法の 2 種類の方法を用いたイオン交換膜の製造法について検討が進められた。筆者らも本事業に参加し、電子線グラフト重合法による製塩用イオン交換膜の製造法について、検討を進めてきた³²⁻³⁵⁾。

1.3 電子線グラフト重合法による製塩用イオン交換膜製造の提案

1.3.1 電子線グラフト重合法³⁶⁾

電子線グラフト重合法とは、高分子基材に電子線を照射してラジカルを発生させたのち、照射基材にビニルモノマーを接触させることでラジカルを開始点としてグラフト重合を発生させる方法である。あらかじめドライな状態で基材に電子線を照射して、その照射基材に気体あるいは液体状のビニルモノマーと接触させる方法を前照射グラフト重合法と呼ぶ。一方、基材を気体あるいは液体状のビニルモノマーと接触させた状態で電子線を照射し重合を進める方法を同時照射グラフト重合法と呼ぶ。工業化においては前照射液相グラフト重合法が採用されている例が圧倒的に多く、本研究でも電子線グラフト重合法として前照射液相グラフト重合法を用いた手法を採用した。以降、電子線

グラフト重合法は前照射液相グラフト重合法を指す。

電子線グラフト重合を用いた製品として、荏原製作所における電池用隔膜が良く知られている。またガンマ線を用いた事例ではあるが、最近の事例でいえば（株）環境浄化研究所における除染用吸着繊維が上げられる。これは東日本大震災における原発事故に由来する放射性セシウムの有効的な吸着剤として千葉大学と共同で開発された³⁷⁾。

1.3.2 電子線グラフト重合法による製塩用イオン交換膜製造法の検討

電子線グラフト重合法による製塩用イオン交換膜の製造ステップは主に 3 段階のプロセスからなる。すなわち、(1)電子線照射工程、(2)グラフト重合工程、(3)イオン交換基導入工程である。ただし、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドやスチレンスルホン酸ナトリウムなどといったあらかじめイオン交換能を持つ機能性モノマーを採用した場合、(3)のステップは必要としない。以下では電子線グラフト重合法について詳細を述べる。

1.3.2.1 基材

電子線グラフト重合法に用いる基材には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロンなど市販の安価な高分子材料を使用できる。形状に制限は無く、利用法に合わせた形状、大きさを選択することができる。製塩用イオン交換膜製造を目的とした場合、フィルム形状を選定することが適切である。

本研究では、基材としてポリエチレンに着目した。ポリエチレンはその原料や製造法によって、物理的特性を変えることができる。電子線グラフト重合では、結晶部表面のラジカルからアモルファス部に向

かってグラフト鎖が形成される点が特徴であり，結晶化度を調節できるポリエチレンは性能設計上有利である．また，ポリエチレンは耐薬品性に優れ，機械的強度も高い点も他の高分子材料と比べて有利である．

試験に用いたポリエチレンの仕様を **Table 1-1** に示す．引張り強さは，低密度ポリエチレン < 高密度ポリエチレン < 超高分子量ポリエチレンの順に高かった．一般的にポリエチレンの強度は分子量が増大するほど向上する^{38,39)}．

試験に用いたポリエチレンの表面の結晶構造を，原子間力顕微鏡を用いて観察した結果を **Fig. 1-11** に示す．低密度ポリエチレンおよび高密度ポリエチレンでは典型的なラメラ晶³⁸⁾が観察されたのに対して，超高分子量ポリエチレンでは超高分子量成分を含む結晶性高分子にみられるシシケバブ構造⁴⁰⁾に似た結晶構造が観察された．伸張鎖結晶からなると考えられるシシ構造は高強度の分子的起源と考えられており^{41,42)}，製造されるイオン交換膜の機械的強度の向上が期待できる．

1.3.2.2 電子線照射工程

電子線を高分子基材に照射すると炭素と水素間の結合が切れラジカルが発生する³⁶⁾．高分子基材に電子線を照射するために電子線照射装置を利用した．電子線照射装置は照射電圧および線量をコントロールすることが可能である．照射電圧が高いほど電子線はフィルムの深部まで浸透するため，基材の厚さにあわせたコントロールが必要になる³⁷⁾．線量は [Gy] という単位で表され，1 [Gy] は，照射される物質 1 [kg] あたりに 1 ジュールのエネルギー吸収があることを表す⁴³⁾．一方，線量は基材に発生するラジカル量に影響を与える．通常，線量を増加させるとラジカル量は増大する傾向にある．

Table 1-1 試験に用いたポリエチレンの仕様

	低密度ポリエチレン (LDPE)	高密度ポリエチレン (HDPE)	超高分子量ポリエチレン (UHMWPE)
供給会社	大倉工業 (株)	大倉工業 (株)	作新工業 (株)
厚さ	70	75	60
結晶化度 ¹⁾ [%]	36	55	64
密度 [g / cm ³]	0.93	0.95	0.96
分子量	100万以下	100万以下	160万
引張り強さ [kg / cm ²]	200	340	440
特性	耐薬品、透明性	耐薬品	耐磨耗, 耐衝撃, 耐薬品
用途	食品包装	レジ袋	摺動面ライニング 人工関節

- 1) 示差走査熱量計 (DSC) を用いてポリエチレンフィルムの融解熱量を測定.
結晶化度100%のポリエチレンの融解熱量を293 J/g¹⁾として, 得られた融解熱量から結晶化度を算出

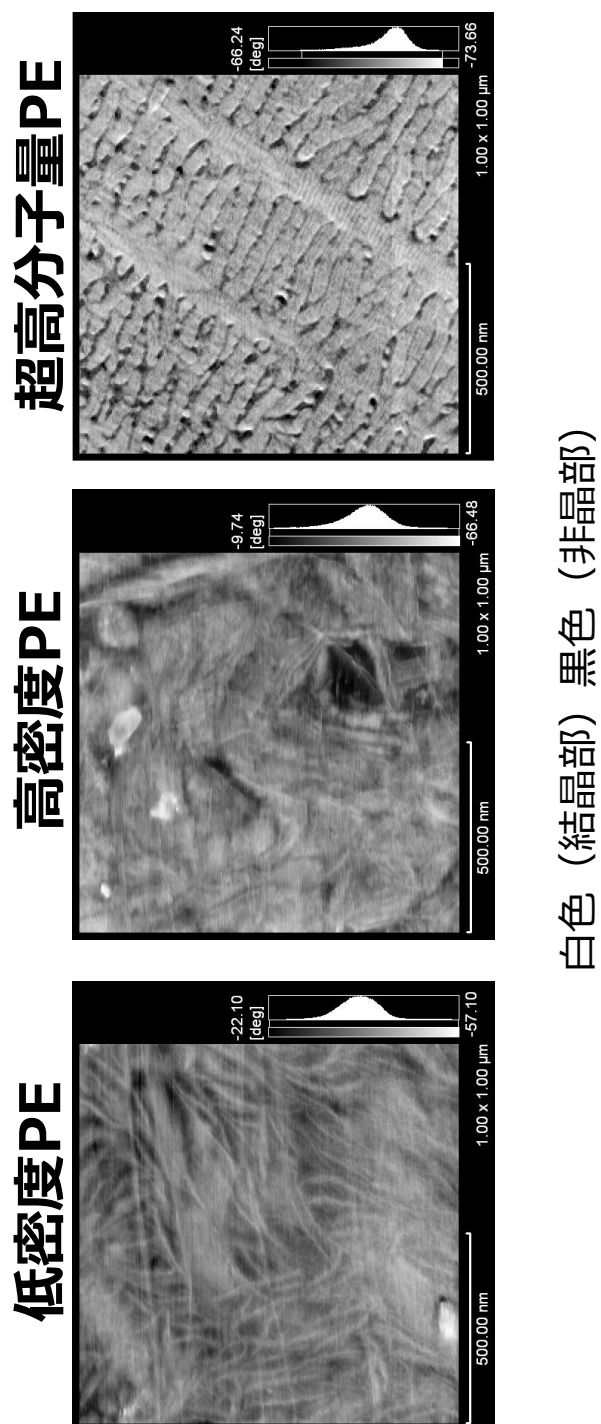


Fig. 1-11 試験に用いたポリエチレン表面の結晶構造

1.3.2.3 グラフト重合工程

電子線を照射しラジカルを発生させた基材に液体状のビニルモノマーと接触させると、ラジカルを基点として重合が発生する。基材を幹ポリマーと考え、重合によって枝ポリマーを接木するイメージからグラフト（接ぎ木）重合と呼ばれる³⁶⁾。また、グラフト重合によって接ぎ木された枝ポリマーをグラフト鎖と呼び³⁶⁾、グラフト重合された膜をグラフト膜と呼ぶ。

ビニル基を持つモノマーには、スチレンやジビニルベンゼンといった旧来の熱重合法にも用いられてきたモノマーからビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドやスチレンスルホン酸ナトリウムなどといったあらかじめイオン交換能を持つ機能性モノマーなど多様なモノマーを選択することができる。

基材に付与されたグラフト鎖の量はその基材との割合としてグラフト率として(1)式で定義される。

$$\begin{aligned}\text{グラフト率} \quad [\%] \\ &= 100 (\text{グラフト鎖の重量}) / (\text{基材の重量}) \\ &= 100 (W_1 - W_0) / W_0\end{aligned}\tag{1}$$

ここで、 W_0 および W_1 は、それぞれ基材およびグラフト重合後のグラフト鎖の重量である。

基材に発生したラジカルは大気中および溶液中に存在する酸素と反応し容易に失活するため、グラフト重合工程における酸素除去は重要となる。

1.3.2.4 イオン交換基導入工程

イオン交換基は熱重合で製造されている従来膜とほぼ同様の手法を用いて導入される。すなわち，グラフト鎖としてスチレンを導入したグラフト膜をクロロスルホン酸ジクロロエタン溶液で処理することによって陽イオン交換基を，グラフト鎖としてクロロメチルスチレンを導入したグラフト膜をトリメチルアミン水溶液で処理することで陰イオン交換基を導入する。

1.4 本研究の目的と構成

1.4.1 目的

筆者らは，三好らとともに，これまで，ナイロン 6 製フィルムや高密度ポリエチレンを基材とし，機能性モノマーを用いて電子線グラフト重合法による製塩用イオン交換膜の製造について検討を進めてきた。しかしながら，現在，使用されているイオン交換膜の性能を大きく超える膜は得られず，さらなる製造法の改良が必要であった。

そこで，本研究では，入手が容易なポリエチレンフィルムを基材として選択し，モノマーとしてはスチレンやジビニルベンゼンといった旧来の熱重合法にも用いられてきたモノマーを選定した。ポリエチレンとしては低密度，高密度，および超高分子量のポリエチレンフィルムを用いた。超高分子量ポリエチレンをフィルム状基材に採用した研究はこれまでにない。モノマーやイオン交換基導入に使用する薬剤としては，安価で安全性が高く，膜メーカーで使用実績がある物質を優先した。

本研究では，製塩用イオン交換膜の新規製造技術の開発に加え，将来的な工業化を想定し，イオン交換膜製造法の工業化技術の構築も目的とした。

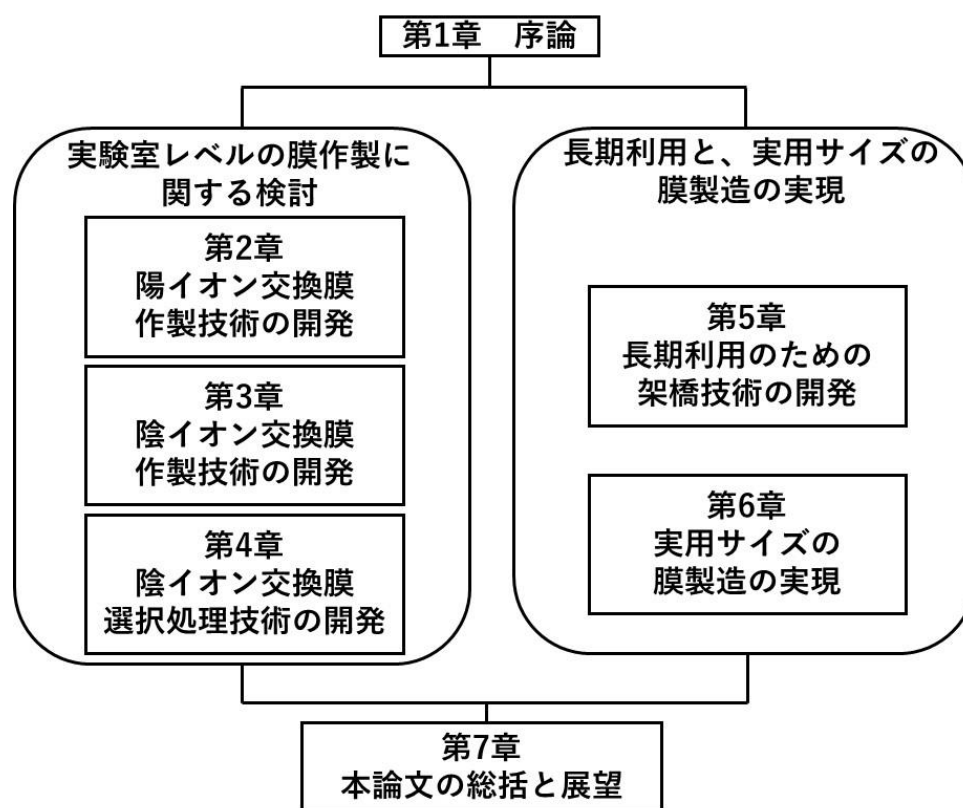


Fig. 1-12 本論文の構成

1.4.2 本論文の構成

本論文の構成を **Fig. 1-11** に示す．本論文は全 7 章から構成され，2 つの目的を大きな柱として構成されている．

第 1 章では序論とし，本研究の背景，製塩用イオン交換膜の概要，電子線グラフト重合および本研究における目的について述べる．

第 2 章から第 4 章では，実験室レベルの膜作製に関する検討を目的とし，検討した結果について述べる．詳しくは，第 2 章および第 3 章では電子線グラフト重合法による製塩用陽，陰イオン交換膜作製法について，基材選定を目的として検討した．第 4 章では製塩用陰イオン交換膜製造における，ジアミン型架橋を利用した 2 価イオン難透過性処理方法を検討した．

第 5 章および第 6 章では，イオン交換膜の長期利用と実用サイズの膜製造の実現を目的とした研究について述べる．詳しくは，第 5 章では濃縮性能の長期安定性を目的とした架橋方法について検討した．また，第 6 章では電子線グラフト重合法を用いた実用サイズの膜製造法について検討した．第 7 章では電子線グラフト重合法による製塩用イオン交換膜製造法について総括し，今後の展望について述べる．

1.4.3 本論文の新規性

本研究では，基材としてポリエチレンに着目した．ポリエチレンはその原料や製造法によって，物理的特性を変えることができる．電子線グラフト重合では，結晶部表面のラジカルから非晶部に向かってグラフト鎖が形成される点が特徴であり，結晶化度を調節できるポリエチレンは性能設計上有利である．また，ポリエチレンは耐薬品性に優れ，機械的強度も高い．本研究では，低密度，高密度，および超高分子量のポリエチレンフィルムから，製塩用イオン交換膜の製造に適し

た基材を決定した。ここで、超高分子量ポリエチレンフィルムを、イオン交換膜製造での基材に採用した研究はこれまでにない。

陰イオン交換膜における硫酸イオン難透過性処理ではジアミン型架橋剤である N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサレンジアミン (TMHDA) を採用し、反応溶媒にメタノールをしようすることで膜表面にのみ架橋を導入する手法を試みた。

本研究では、工業化を目的とし、実用サイズの膜製造法を開発した。電子線グラフト重合を適用してこれまでに製造されてきた製品はあまり多くなく³⁷⁾、基材としてフィルムを用いた例はない。製塩用イオン交換膜の膜面積は 1 ～ 2 m² と非常に大きい。また、1 工場あたりに必要な膜の年間生産量は 12000 枚程度と算出されるため、電子線グラフト重合法を用いた実用サイズの膜製造法の開発は不可欠である。

以上のことから、本研究は科学的にも工業的にも新規性があるといえる。

第 1 章の引用文献

- 1) D.W.カウフマン 編著, (財)ソルト・サイエンス研究財団 監訳, 塩化ナトリウム 塩及び塩水の製造と諸性質, (1993)
- 2) Y. Ishimi and N. Tsuboyama-Kasaoka, "International Comparison of Nutrient Reference Values for Nutrition Labeling", *Jpn. J. Nutr. Diet.*, **75** (1), 39-46 (2017) (Japanese)
- 3) 厚生労働省: 日本人の食事摂取基準 (2015 年版) 策定検討会報告書 (平成 26 年 3 月), <http://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-10901000-Kenkoukyoku-Soumuka/0000114399.pdf>
- 4) 杉田静雄, 塩の科学 塩作り・塩と人間とのかかわり, 海游舎, (2001)
- 5) 伊藤敬一, 食塩と健康の科学, 講談社, (2001)
- 6) 木村修一, 足立己幸編, 「食塩」減塩から適塩へ, 女子栄養大学出版部, (1984)
- 7) 橋本壽夫, 村上正祥, 塩の科学, 朝倉書店, (2003)
- 8) World Mineral Production 2011-2015 (BGS)
- 9) V.M.sedivy, "Purification of salt for chemical and human consumption", *Industrial Minerals*, April, (1996)
- 10) タバコと塩の博物館 HP,
<https://www.jti.co.jp/Culture/museum/index.html>
- 11) 公益財団法人 塩事業センターHP,
<http://www.shiojigyo.com/>
- 12) 橋本壽夫, 塩の辞典, 東京堂週出版, (2009)
- 13) M. Murakami and S. Fujiwara, "Present and Future Aspect of Salt-Manufacturing by Ion-exchange Membrane Method", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **34**, 49-58 (1980) (Japanese)

- 14) T. Fujita, "Current and Challenges of Salt Production Technology", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 15-20 (2009) (Japanese)
- 15) T. Hashimoto and M. Murakami, "History of Research and Development for Improving Productivity of Salt under the Salt Monopoly System", *Proc. Eight World Salt Symposium, vol.II*, 1097-1102 (2000)
- 16) N. Yoshikawa, T. Fuchiwaki, "Present Status and Future Prospects of Research of Salt-Manufacturing Technology", *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **62**, 79-84 (2008) (Japanese)
- 17) ナイカイ塩業株式会社 HP, <http://www.naikai.co.jp/>
- 18) K. Mashiko, "The Salt Manufacturing Technology", *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **59**, 390-392 (2005) (Japanese)
- 19) H. Kawade et al. "Application of Ion-exchange Membrane Method to Salt Industry", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **34**, 121-141 (1980) (Japanese)
- 20) M. Hamada, I. Azumi, N. Imai and H. Ono, "Advances in Electrodialytic Membrane Process Technology for Table Salt Production", *Proc. Seventh Symposium on Salt, vol.II*, 59-64 (1993)
- 21) R. Izuo, F. Hanada and A. Tomita, "A New Electrodialyzer Technique for Salt Production by Ion-Exchange Membrane", *Proc. Seventh Symposium on Salt, vol.II*, 65-70 (1993)
- 22) H. Horie, Y. Tanaka, Y. Aoki, H. Shibata and T. Kawahara, "The High Performance Electrodialysis Process for Concentration of Seawater", *Proc. Seventh Symposium on Salt, vol.II*, 71-77

(1993)

23) Y. Mizutani, "Structure of Ion Exchange Membranes", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **41**, 181-195 (1987) (Japanese)

24) K. Yoshie, "Application of an Ion Exchange Membrane for Preferential Permselectivity", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **51**, 180-187 (1997) (Japanese)

25) T. Sata, "Studies on Permselectivity between Ions with same Sign through Ion Exchange Membranes in Electrodialysis ", *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **52**, 125-137 (1998) (Japanese)

26) 旭化成工業株式会社. 陰イオン間の選択性に優れた陰イオン交換膜. 特開平 5-214125. 1993-8-24

27) 旭硝子エンジニアリング株式会社. 一価陽イオン選択透過性用イオン交換膜およびその製造法. 特開平 2006-8993. 2006-1-12

28) N. Yoshikawa, "Simulation of the Effect of Developing the High Performance Ion-Exchange Membrane on Reducing Cost in Ion-Exchange Membrane Salt Manufacturing Process", *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **59**, 273-281 (2005) (Japanese)

29) T. Ougisawa, Y. Uchino, K. Kuboyama, "Development of Phase-Separation Structure in Formation of Ion-Exchange Membrane", *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **57**, 349-355 (2003) (Japanese)

30) A. Tanioka, "Study on Ionic Transport Phenomena across Charged Membrane", *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **65**, 294-300 (2001) (Japanese)

31) N. Yoshikawa, "Research and Development Project for high-Degree Seawater Concentration Process for Salt-Manufacturing

Technology: Annual Research Report 2006", *Paper of Sea Water Science Research Laboratory the Salt Industry Center of Japan*. **9**, 48-50 (2007) (Japanese)

32) K. Miyoshi, T. Miyazawa, N. Sato, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani and N. Yoshikawa, "Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (I) Selection of Trunk Polymeric Films", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 167-174 (2009) (Japanese)

33) T. Miyazawa, Y. Asari, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani and N. Yoshikawa, "Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (II) Graft Polymerization of Vinyl Benzyltrimethylammonium Chloride and Sodium Styrenesulfonate onto Nylon-6 Film", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 175-183 (2009) (Japanese)

34) Y. Asari, T. Miyazawa, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani and N. Yoshikawa, "Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (III) Co-Graft Polymerization of Glycidyl Methacrylate and Divinylbenzene onto High-Density Polyethylene Film", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 387-394 (2009) (Japanese)

35) T. Miyazawa, Y. Asari, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani, N. Yoshikawa, R. Motokawa and S. Koizumi, "Development of Novel Ion-Exchange Membrane for

Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (IV) Polymeric Structures of Cation-Exchange Membranes Based on Nylon-6 Film”, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **64**, 360-365 (2010) (Japanese)

36) 斎藤恭一, 須郷高信, グラフト重合のおいしいレシピ, 丸善株式会社, (2008)

37) 藤原邦夫, 放射線グラフト重合法による放射性物質除去用吸着繊維の開発, 千葉大学, 2015, 博士論文

38) 井出文雄編, プラスチック・機能性高分子材料事典, 産業調査会 辞典出版センター, (2005)

39) 井出文雄編, 実用プラスチック事典, 産業調査会 辞典出版センター, (1993)

40) T. Kanaya, N. Takahashi, R. Inoue, K. Nishida, and G. Matsuba, “Flow and Deformation-induced Polymer Crystallization by SANS and SAXS”, *Journal of the Crystallographic Society of Japan*, **57**, 27-33 (2015) (Japanese)

41) G. Matsuba, K. Nishida and T. Kanaya, and N. Yoshikawa, “The effects of Ultra-High Molecular Weight Components on Crystallization under Shear Flow”, *Kobunshi Ronbunshu*. **64**, 419-428 (2007) (Japanese)

42) H. Murase, “Crystallography in Fiber Industry”, *Journal of the Crystallographic Society of Japan*, **56**, 109-114 (2014) (Japanese)

43) 株式会社 アイ・エレクトロンビーム HP,
<http://www.elebeam.com/>

第 2 章 電子線グラフト重合法によるポリエチレン基材製塩用イオン交換膜の作製 -陽イオン交換膜-

2.1 緒言

日本には岩塩資源がないことから，海水を原料とした製塩がおこなわれてきた．また，日本は雨が多く，国土が狭いため，天日製塩法は困難である．そこで，海水を濃縮し，かん水を得る濃縮工程と，そのかん水を煮詰めて塩の結晶を得る晶析工程の 2 工程からなる製塩法が発展してきた．さらに，その濃縮工程は日本独自の発展を遂げ，1960 年頃からはイオン交換膜電気透析法という技術が導入された．イオン交換膜電気透析法の導入によって生産性および生産コストは劇的に改善された¹⁻³⁾．

製塩用のイオン交換膜にとって最も重要な性能は，低抵抗での高濃縮性能である．イオン交換膜の抵抗を減少させることは電気透析工程での省エネルギー効果を促進し，また，かん水を高濃縮できることは後続の晶析工程での省エネルギーを達成させる．このようにイオン交換膜の低抵抗での高濃度濃縮は，製塩コストを低減させる効果が非常に大きい．イオン交換膜の機械的強度も実用上，重要な物性である．電気透析槽に用いられるイオン交換膜の面積は大きく（1 ～ 2 m² 以上），そのうえ，電気透析槽への装着や定期的な表面洗浄は手作業で行われている．したがって，イオン交換膜には化学的安定性に加えて機械的強度が要求される⁴⁻⁶⁾．現在，製塩での電気透析に使用されている市販のイオン交換膜は熱重合法によって製造されていて，すでに開発から 50 年程が経過している．その間に，さまざまな改良が加えられ，イオン交換膜の性能は向上してきた．しかしながら，戦略的な材料設計ではなかったため，さらなる性能向上は困難な状況にある

筆者らはこのような状況を打破するため、次世代の製塩用イオン交換膜の製造法として電子線グラフト重合法に着目してきた¹²⁻¹⁵⁾。電子線グラフト重合法とは、高分子基材に電子線を照射してラジカルを発生させたのち、照射基材にビニルモノマーを接触させ、ラジカルを開始点としてグラフト重合を進行させる方法である。電子線グラフト重合法には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロンなど市販の安価な高分子材料を基材に使用できるという利点がある。ビニルモノマーには、スチレンやジビニルベンゼンといった従来のイオン交換膜の作製法である熱重合法に採用されてきたモノマーだけでなく、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドやスチレンスルホン酸ナトリウムといったイオン交換能をもつ機能性モノマーも選択することができる。しかしながら、筆者らがこれまで作製したイオン交換膜¹²⁻¹⁵⁾は、現行のイオン交換膜の性能を大きく超えていない。そのため、作製法の改良がさらに必要である。

本研究では、基材としてポリエチレンに着目した。ポリエチレンはその原料や製造法によって、物理的特性を変えることができる。電子線グラフト重合では、結晶部表面のラジカルからアモルファス部に向かってグラフト鎖が形成される点が特徴であり、結晶化度を調節できるポリエチレンは性能設計上有利である。また、ポリエチレンは耐薬品性に優れ、機械的強度も高い点も他の高分子材料と比べて有利である。

本研究では、低密度、高密度、および超高分子量のポリエチレンフィルムから、製塩用イオン交換膜の作製に適した基材を決定した。ここで、超高分子量ポリエチレンフィルムを、イオン交換膜作製での基材に採用した研究はこれまでにない。本研究の目的は、ポリエチレン

フィルムを基材として選択し、電子線グラフト重合法によってポリスチレンのグラフト鎖を付与後に、イオン交換基を導入するという製塩用陽イオン交換膜の作製法を確立することである。

2.2 実験

2.2.1 基材と試薬

グラフト重合の基材として、次の 3 種類の材質のポリエチレンフィルムを用いた。大倉工業（株）製の低密度ポリエチレン（LDPE：厚さ 40 μm ）、高密度ポリエチレン（HDPE：厚さ 75 μm ）、および作新工業（株）製の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE：厚さ 60 μm ）である。スチレン、キシレン、ジクロロエタン、クロロスルホン酸、エタノール、およびゼラチンカプセルは和光純薬工業（株）から購入した。なお、スチレンに含有する重合禁止剤を、活性アルミナ（和光純薬工業（株）製）と混合し、攪拌することで吸着除去した後、グラフト重合に用いた。比較に用いた市販の製塩用イオン交換膜として、陽イオン交換膜 Selemion® CSO および陰イオン交換膜 Selemion® ASA を AGC エンジニアリング（株）から購入した。

2.2.2 電子線グラフト重合および陽イオン交換基の導入

電子線グラフト重合法を適用した陽イオン交換膜の作製経路を **Fig. 2-1** に示す。作製経路は次の 3 工程からなる。（1）電子線の照射、（2）スチレンのグラフト重合、および（3）陽イオン交換基の導入。それぞれの工程での反応条件を **Table 2-1** にまとめた。以下、3 工程を詳述する。

（1）電子線の照射：基材フィルムに窒素雰囲気、室温で電子線を照射した。電子線は照射電圧が高いほどフィルムの深部まで浸透する。

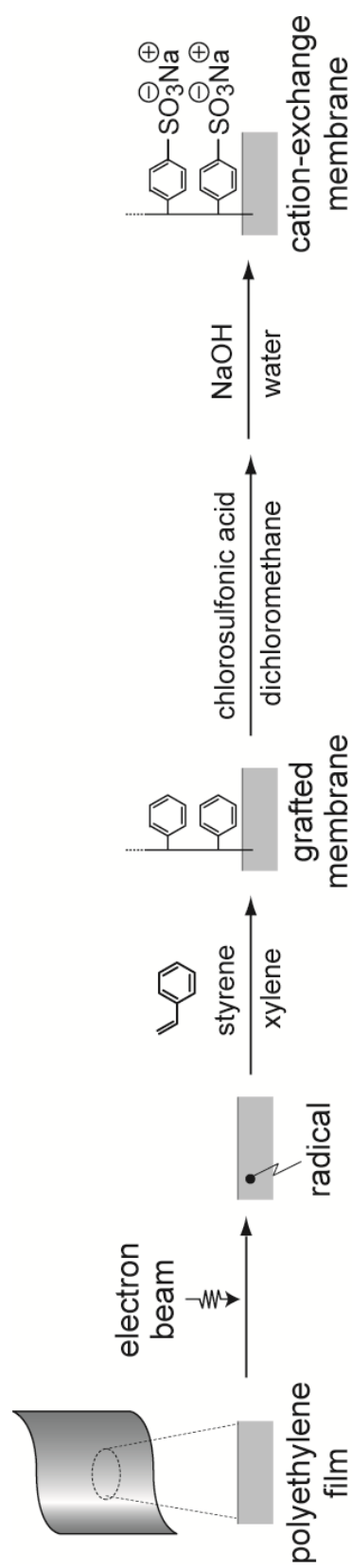


Fig. 2-1 Preparation scheme of cation-exchange membrane using electron-beam-induced graft polymerization

Table 2-1 Preparation conditions of cation-exchange membrane

(1) Electron-beam irradiation	200 keV N ₂ atmosphere room temperature
(2) Graft polymerization of St	50 wt% St / Xy 30 °C
(3) Introduction of sulfonic group	5 wt% chlorosulfonic acid / ECD room temperature 24 h

Abbreviation: St; styrene, Xy; xylene, EDC; dichloromethane.

フィルムの厚さ方向にラジカル発生量の差が出ないように照射電圧を 200 keV に設定した。また，線量は 20 ～ 100 kGy の範囲で変化させた。

(2) スチレンのグラフト重合：照射フィルムを 50 wt% スチレン/キシレン溶液に浸した。重合温度は 30 °C とした。グラフト重合の反応の度合いとして，グラフト率を式 (1) によって定義し，算出した。

$$\begin{aligned} & \text{グラフト率 [\%]} \\ &= 100 \text{ (スチレングラフト鎖の重量) / (基材フィルムの重量)} \\ &= 100 (W_1 - W_0) / W_0 \end{aligned} \quad (1)$$

ここで， W_0 および W_1 は，それぞれ基材フィルムおよびスチレングラフト重合膜の重量である。

(3) 陽イオン交換基の導入：グラフト重合膜を 5 % クロロスルホン酸ジクロロエタン溶液に室温で 24 時間浸漬し，スチレングラフト鎖にスルホン基を導入した。LDPE，HDPE，および UHMWPE フィルムから得られた陽イオン交換膜を，それぞれ LDPE，HDPE，および UHMWPE ベース陽イオン交換膜と呼ぶ。その後，1 mol/L NaOH 水溶液に 40 °C で 48 時間浸漬した。スルホン基の導入によって得られた陽イオン交換膜は 0.5 mol/L NaCl 水溶液に保存した。

2.2.3 陽イオン交換膜のイオン交換容量および含水率の測定

作製した陽イオン交換膜を十分量の 1 mol/L HCl に 24 時間浸漬し， H^+ 型とした。膜を一定量の 0.5 mol/L NaCl 水溶液に 1 時間浸漬し，イオン交換によって溶出した H^+ を中和滴定によって定量し

た．同様の操作を 3 回実施し，溶出した H^+ の総量を Q とした．また， Na^+ 型とした陽イオン交換膜の膜表面の水分をキムワイプ（日本製紙クレシア(株)製）で拭きとり，湿潤重量 W_2 を得た．引き続き， 60°C で 24 時間乾燥し，乾燥重量 W_3 を測定した．膜のイオン交換容量および含水率を，式（2）および式（3）に従い，算出した．

$$\begin{aligned} & \text{陽イオン交換膜のイオン交換容量 [meq/g-membrane (dry)]} \\ & = Q / W_3 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & \text{陽イオン交換膜の含水率 [\%]} \\ & = 100 (W_2 - W_3) / W_3 \end{aligned} \quad (3)$$

ここで， S は膜抵抗測定時の有効膜面積 [cm^2] である．

2.2.4 陽イオン交換膜の引張強度の測定

陽イオン交換膜の引張強度の測定には（株）オリエンテック製テンシロン万能試験機 RTG1210 を用いた．陽イオン交換膜を 0.5 mol/L NaCl 水溶液に浸漬して Na^+ 型とし，湿潤状態で測定に供した．膜の試験片は $5 \times 50 \text{ mm}$ の短冊形とし，引張速度 5 cm/min で試験を実施し，破断時の荷重を最大点荷重 [N] とした．また，膜の厚みを測定し，最大点荷重を膜の断面積 [cm^2] で割ることによって膜の引張強度 [N/cm^2] を算出した．

2.2.5 陽イオン交換膜の電気抵抗の測定

0.5 mol/L NaCl 水溶液に浸漬して， Na^+ 型の湿潤状態とした陽イオン交換膜を，内径 1.50 cm の膜抵抗測定用セル（有効膜面積 1.77

cm²) に挟み, 膜の両側 1 cm の位置に白金電極を置いた. インピーダンスメーター (アジレント・テクノロジー (株) 製 433B) を用いて 0.5 mol/L NaCl 水溶液中の 1 kHz の交流抵抗を測定した. 膜と溶液の交流抵抗の和を測定した後, 膜を外し, 溶液のみの交流抵抗を測定した. その差から膜のみの交流抵抗 R_m [Ω] を算出した. 膜抵抗を式 (4) によって定義し, 算出した.

$$\text{膜抵抗} [\Omega \text{ cm}^2] = R_m \times S \quad (4)$$

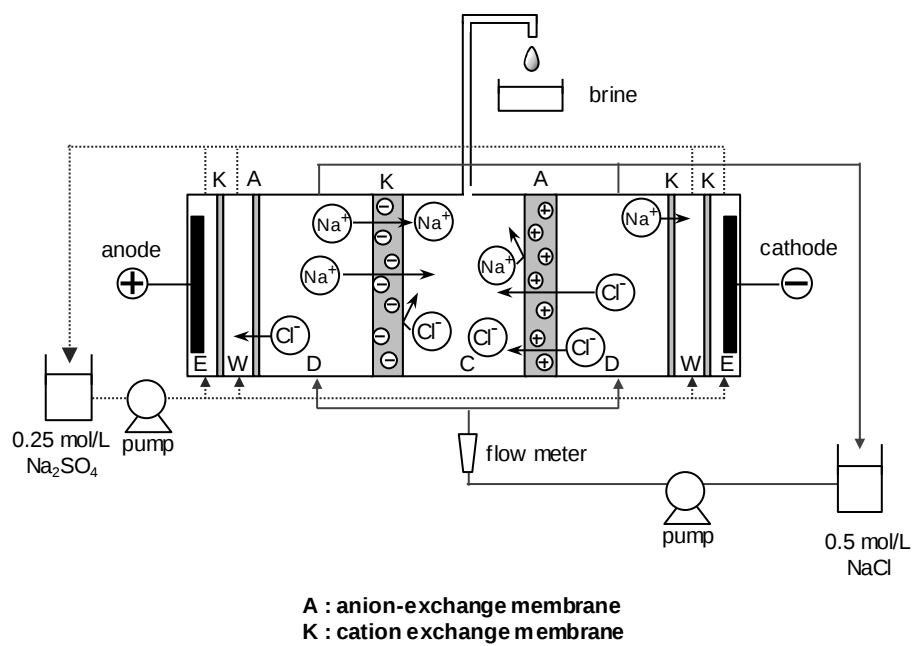
ここで, S は膜抵抗測定時の有効膜面積 [cm²] である.

2.2.6 陽イオン交換膜の厚さ方向におけるイオン交換基分布の測定

陽イオン交換膜の厚さ方向でのイオン交換基の分布を, エネルギー分散型 X 線分析装置 (JED-2300/F 型) を備えた電界放射走査電子顕微鏡 (JSM-6701F 型) ((株) 日本電子データム製) を用いて調べた. 測定のための膜の前処理は次のとおりである. 0.5 mol/L NaCl 水溶液に浸漬して Na⁺ 型とした陽イオン交換膜を超純水で洗浄し, 40 °C で 2 時間乾燥した. 得られた膜をエタノールとともにゼラチンカプセルに内包し, 液体窒素に浸漬して凍結した後, 割断した. 膜の厚さ方向の断面での硫黄元素の分布をスルホン基分布として測定した.

2.2.7 陽イオン交換膜の電気透析性能の評価

陽イオン交換膜の電気透析性能の評価に使用した電気透析槽を **Fig. 2-2** に示す．この装置は濃縮室，脱塩室および極室から構成されている．対膜として製塩用陰イオン交換膜 Selemion® ASA を使用した．透析時の有効膜面積は 8.0 cm^2 ($2.0 \times 4.0\text{ cm}$) である．脱塩室および極室には，それぞれ 0.5 mol/L NaCl 水溶液および $0.25\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液を流速 6.0 cm/s で循環させた．あらかじめ，濃縮室を 0.5 mol/L NaCl 水溶液で満たした．電気透析によって，陽，陰イオン交換膜を介してイオンおよび水（水和水および浸透水）が濃縮室に移動し，上部から排出される．電流密度 0.03 A/cm^2 ，温度 25°C で電気透析を $1 \sim 4\text{ h}$ 実施し，濃縮室内の液が十分に置き換えられ，組成が安定化した後，濃縮液としてサンプリングした．得られたサンプル液中の塩素イオンを沈殿滴定法によって定量した．



	width [mm]	cross-sectional area [cm]
C : concentration chamber	1.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)
D : desalination chamber	6.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)
E : electrode chamber	6.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)
W : wash chamber	6.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)

Fig. 2-2 Salt enrichment of seawater using electrodialyzer

2.3 結果および考察

2.3.1 各ポリエチレンフィルムのスチレングラフト率

20 ～ 100 kGy の範囲で線量を変化させて、3 種類のポリエチレン（LDPE, HDPE, および UHMWPE）製のフィルムにスチレンをグラフト重合した。反応時間 1 時間でのグラフト率を線量の関数として **Fig. 2-3** に示す。LDPE および HDPE フィルムの場合、20 kGy ではグラフト率はゼロであった。20 kGy を超えると、線量の増加とともにグラフト率は増えた。例えば、線量 60 kGy でのグラフト率は LDPE, HDPE, および UMWPE フィルムでそれぞれ 20, 35, および 55 %であった。LDPE フィルムでは 60 kGy を超えるとグラフト率は一定になった。線量を 60 kGy に固定したときのグラフト率と反応時間との関係を **Fig. 2-4** に示す。どのフィルムでも、グラフト率は反応時間に比例した。

直線の傾きの値は LDPE < HDPE < UHMWPE の順であった。一般に、高分子材料への電子線照射によって結晶内に発生したラジカルはグラフト重合の開始点となる一方、アモルファス部に発生したラジカルは高分子鎖の架橋や切断を起こす。ポリエチレンは架橋の割合が大きい架橋型に分類されている¹⁶⁾。また、ポリエチレンの場合、結晶化度が高いほど結晶内に発生したラジカルが失活しにくいことが報告されている¹⁷⁾。本研究でも、結晶化度が低い LDPE フィルムでは電子線グラフト重合に寄与するラジカルが少なく、かつ失活しやすいと推察される。

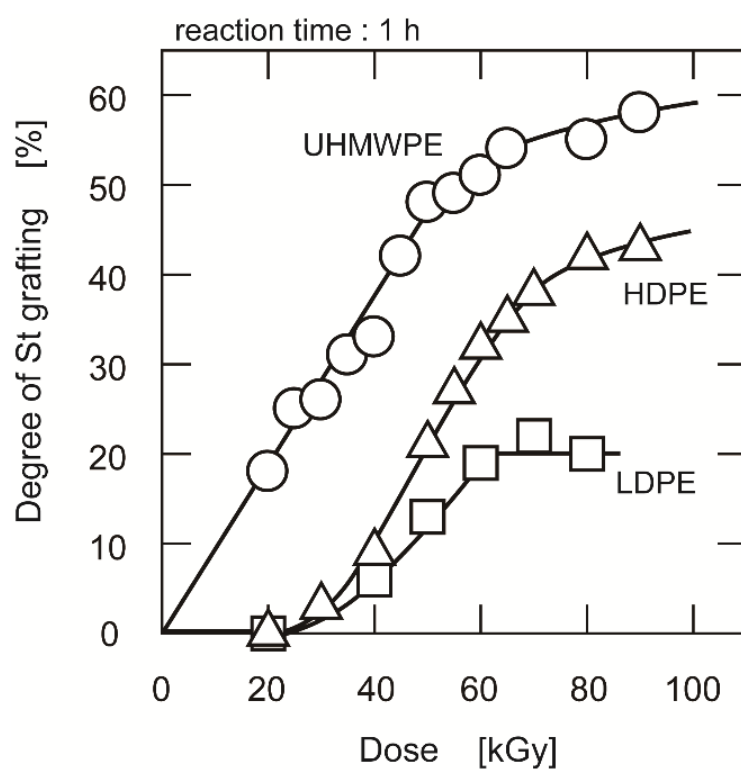


Fig. 2-3 Degree of St grafting as a function of dose

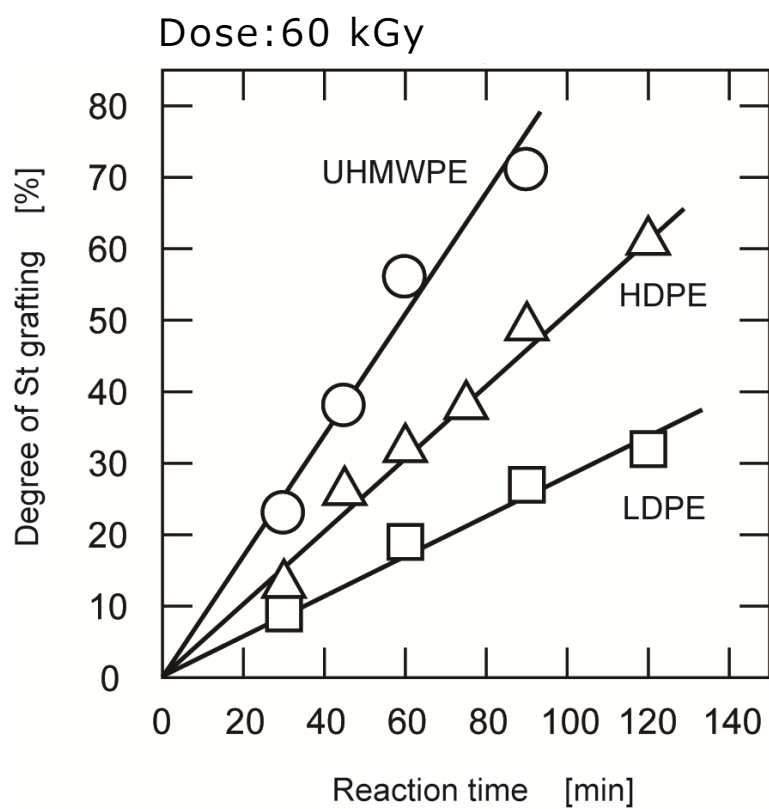


Fig. 2-4 Degree of St grafting vs. reaction time

2.3.2 イオン交換膜のイオン交換容量と含水率

スチレンをグラフト重合した LDPE, HDPE, および UHMWPE フィルムをスルホン化して得られる陽イオン交換膜のイオン交換容量とグラフト率との関係を **Fig. 2-5** に示す. 市販の陽イオン交換膜 Selemion® CSO のイオン交換容量は 2.2 meq/g-membrane (dry) である. これと同等のイオン交換容量を与えるグラフト率は, LDPE, HDPE, および UHMWPE フィルムに対して, それぞれ 20, 35, および 45 % である. Fig. 5 中の破線は, フィルムにグラフト重合されたスチレングラフト鎖がすべてスルホン化したと仮定したときに, 次式から算出されるイオン交換容量を表す.

イオン交換容量の計算値 [meq/g-membrane (dry)]

$$= 1000 \frac{(W_1 - W_0)}{104} \div W_3 \quad (5)$$

ここで, 数値 104 はスチレンの分子量である.

LDPE および HDPE フィルムから得られた陽イオン交換膜のイオン交換容量は, 計算値より高かった. 一方, UHMWPE フィルムから得られた陽イオン交換膜のそれは計算値より低い値となった.

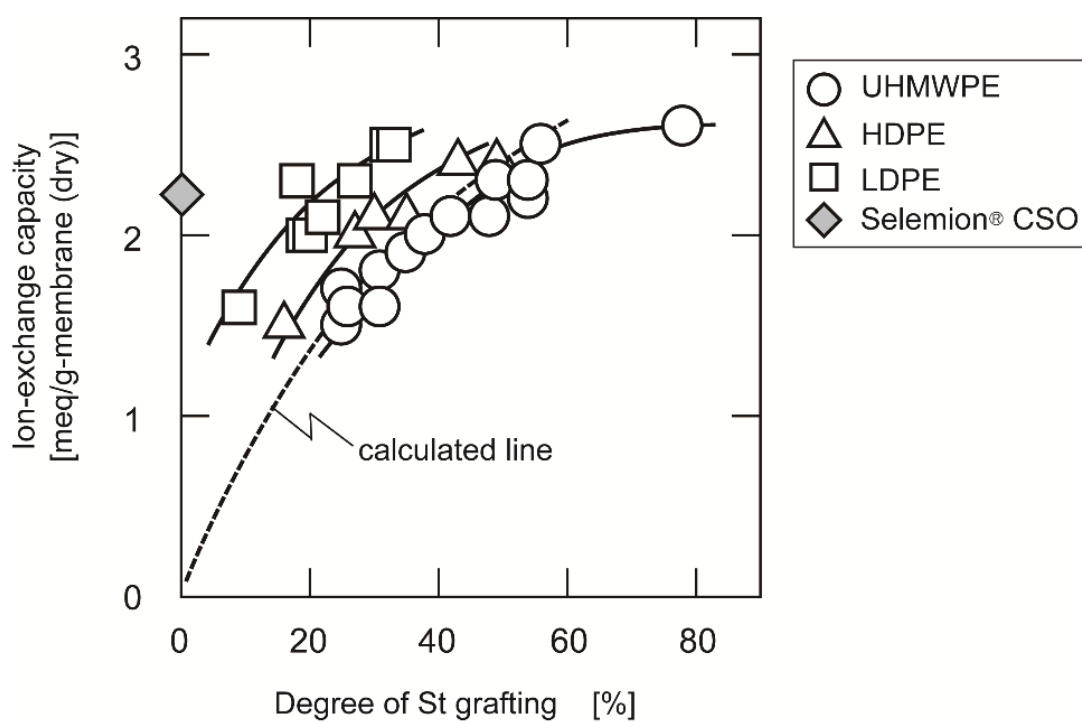


Fig. 2-5 Ion-exchange capacity as a function of degree of St grafting

3 種類のポリエチレンフィルムを、スチレングラフト重合フィルムと同一の反応条件でスルホン化して得られるフィルムのイオン交換容量とクロロスルホン酸濃度との関係を **Fig. 2-6** に示す。クロロスルホン酸濃度の増加に伴い、フィルムのイオン交換容量は基材フィルムの材質として UHMWPE < HDPE < LDPE の順で増加した。このことから、LDPE および HDPE ベース陽イオン交換膜では基材である LDPE および HDPE の一部がスルホン化されイオン交換基として働く部分があることがわかった。

得られた陽イオン交換膜の含水率とイオン交換容量との関係を **Fig. 2-7** に示す。どの基材フィルムでも、イオン交換容量の増加とともに水和数は増えた。イオン交換基密度の増加によって親水性度が増し、水の侵入が容易となるためと考えられる。また、イオン交換容量が同一である場合、LDPE < UHMWPE < HDPE の順で水和数は多かった。アモルファス部に形成されたスチレングラフト鎖上のイオン交換基と、ポリエチレン鎖の一部がスルホン化され形成されたイオン交換基ではイオン交換基周辺の水和構造が異なり、水和数の順が複雑になると推察される。なお、市販の陽イオン交換膜 Selemion® CSO は LDPE と同程度であった。

2.3.3 イオン交換膜の膜抵抗およびスルホン基の膜厚方向分布

現行の市販の陽イオン交換膜 Selemion® CSO の膜抵抗が $2.0 \sim 2.5 \Omega \text{ cm}^2$ である。電気透析槽の運転コスト低減のためには、本研究で作製するイオン交換膜の膜抵抗は $2.0 \Omega \text{ cm}^2$ 以下であることが望まれる。作製した陽イオン交換膜の膜抵抗とグラフト率との関係を **Fig. 2-8** に示す。LDPE ベース陽イオン交換膜では、グラフト率 10 % 未満では膜抵抗は $100 \Omega \text{ cm}^2$ 以上の値を示した。グラフト率

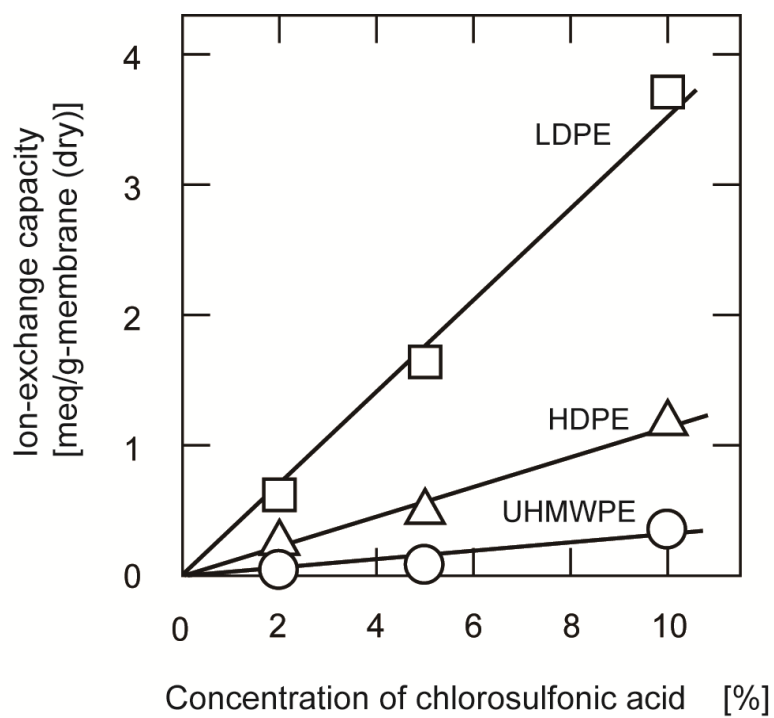


Fig. 2-6 Ion-exchange capacity vs. concentration of chlorosulfonic acid in sulfonation of PE film

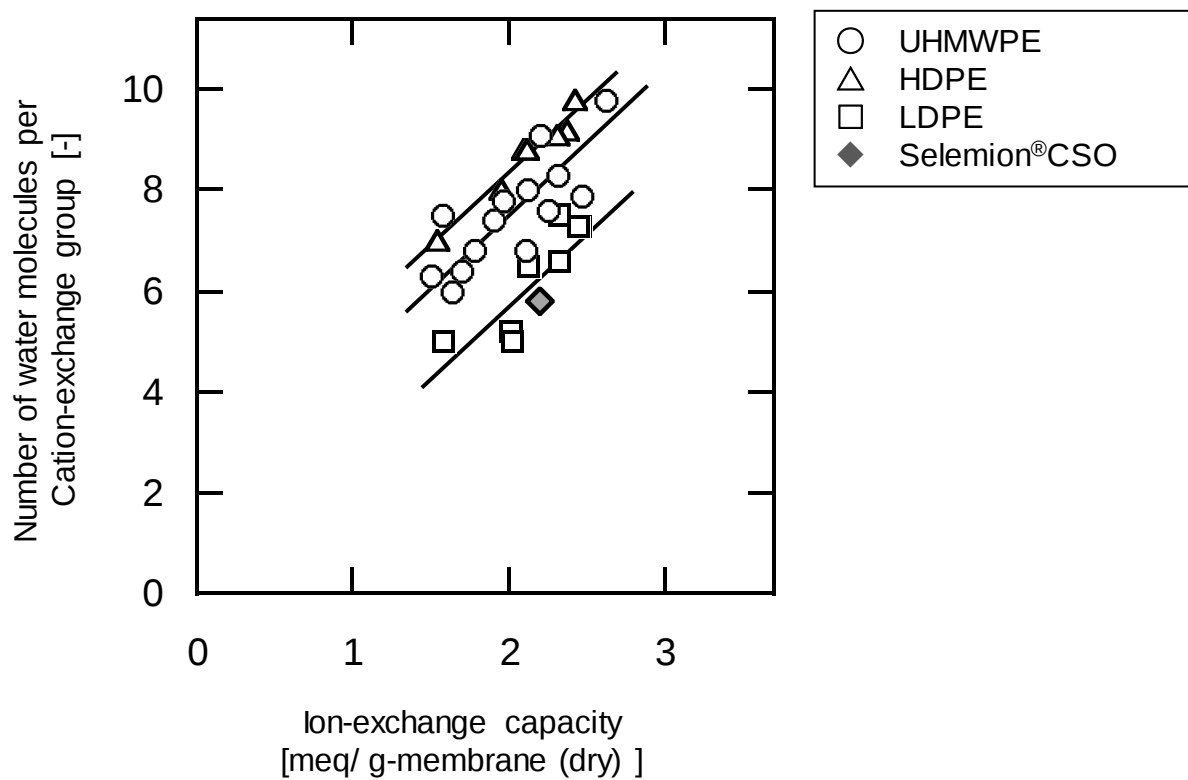


Fig. 2-7 Number of water molecules per a cation-exchange group as a function of ion-exchange capacity

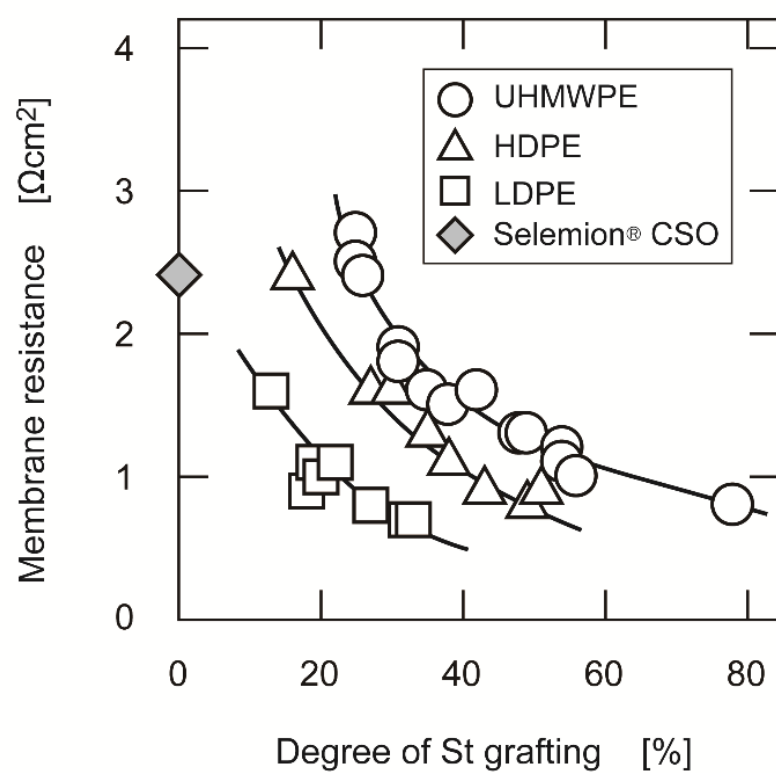


Fig. 2-8 Membrane resistance as a function of degree of St grafting

10 %未満では膜抵抗は $100 \Omega \text{ cm}^2$ 以上の値を示した．グラフト率の増加に伴い，膜抵抗は減少し，グラフト率が 10 %を超えると膜抵抗は $2.0 \Omega \text{ cm}^2$ 以下の値となった．また，HDPE および UHMWPE ベース陽イオン交換膜では，膜抵抗が $2.0 \Omega \text{ cm}^2$ を下回るのは，それぞれグラフト率が 20 および 30 であった．

グラフト率がそれぞれ 32, 27, および 26 %である LDPE, HDPE, および UHMWPE ベース陽イオン交換膜について，膜厚方向の硫黄の分布を **Fig. 2-9** に示す．スルホン化率が高いため硫黄の分布はグラフト鎖の分布と考えてよい．これらの膜は膜抵抗が $3.0 \Omega \text{ cm}^2$ 以下であった．これらの膜ではグラフト鎖が膜厚方向に均一に付与されていることがわかった．基材フィルムの厚さ方向に均一にスチレングラフト鎖が付与され，その後，スチレングラフト鎖中のベンゼン環がスルホン化され，ナトリウムイオンの通路が形成されることによって膜抵抗が低減すると推察される．

作製した陽イオン交換膜の膜抵抗とイオン交換容量との関係を **Fig. 2-10** に示す．グラフト鎖が膜厚方向に均一に付与されるグラフト率より高い範囲においては，膜抵抗とイオン交換容量との関係にポリエチレンフィルムの材質による大きな差はなかった．また，市販の陽イオン交換膜 Selemion® CSO と同程度のイオン交換容量において，膜抵抗はほぼ半減した．

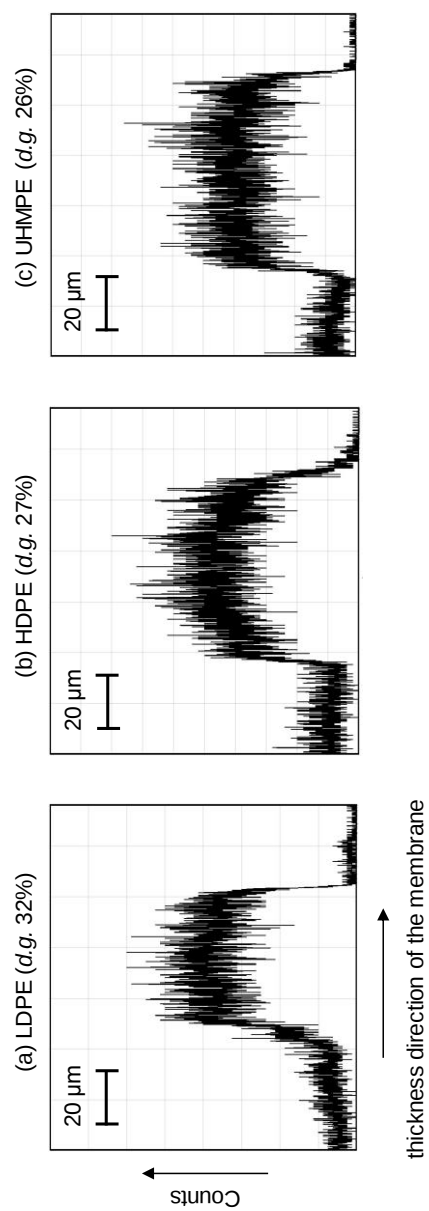


Fig. 2-9 Profiles of sulfonic acid groups across membranes

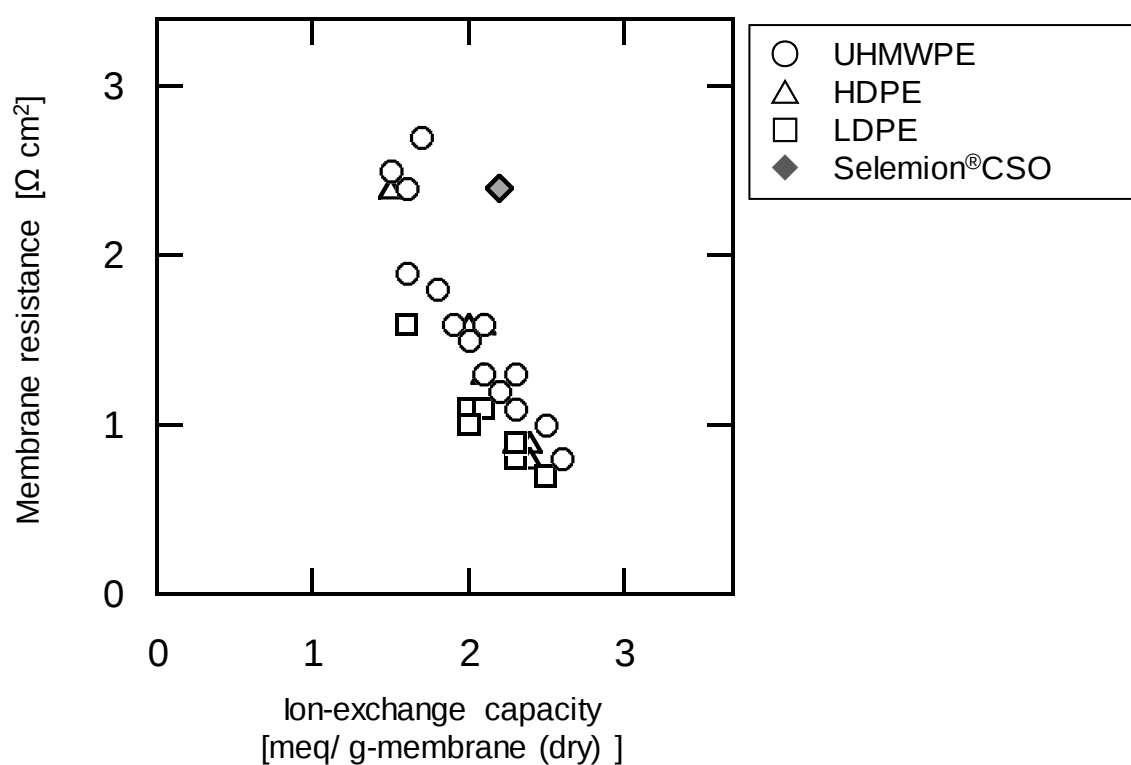


Fig. 2-10 Membrane resistance as a function of ion-exchange capacity

2.3.4 イオン交換膜の引張強度および電気透析での海水濃縮性能

市販の陽イオン交換膜 Selemion® CSO の引張強度が 2500 N/cm² 程度であることから，本研究で作製する陽イオン交換膜ではこの値を超えることが必要である．膜抵抗が 2.0 Ω cm² 以下である陽イオン交換膜について，膜抵抗と膜の引張強度との関係を **Fig. 2-11** に示す．HDPE および LDPE ベース陽イオン交換膜の引張強度は 2000 ～ 3000 N/cm²，一方，UHMWPE ベース陽イオン交換膜の引張強度は 4000 ～ 5000 N/cm² の範囲となった．もともと高い物理的強度をもつ UHMWPE フィルムの性質がグラフト重合およびスルホン化という二つの工程を経ても引き継がれている．

上記と同様，膜抵抗が 2.0 Ω cm² 以下である陽イオン交換膜について，市販の陰イオン交換膜 Selemion® ASA とを組み合わせ，海水の電気透析によって得られるかん水濃度と膜抵抗との関係を **Fig. 2-12** に示す．図中の実線は，同一の装置，同一の操作条件で得られる市販膜を使った濃縮性能およびエネルギーコストが同程度であると算出される膜抵抗とかん水濃度との関係¹⁸⁾を表す．したがって，この破線よりも上方にあるプロットは市販膜よりも海水濃縮性能（濃縮とエネルギー）が優れていることを示す．本研究で作製した陽イオン交換膜のうち，膜抵抗が 0.7 ～ 1.5 Ω cm² を示す LDPE，HDPE，および UHMWPE ベース陽イオン交換膜のすべてが市販の陽イオン交換膜 Selemion®CSO よりも優れていた．例えば，1.0 ～ 1.5 Ω cm² の膜抵抗を示す UHMWPE ベース陽イオン交換膜を使って得られるかん水濃度は，同一の膜抵抗で比べたとき，Selemion® CSO のそれより 20% 高かった．

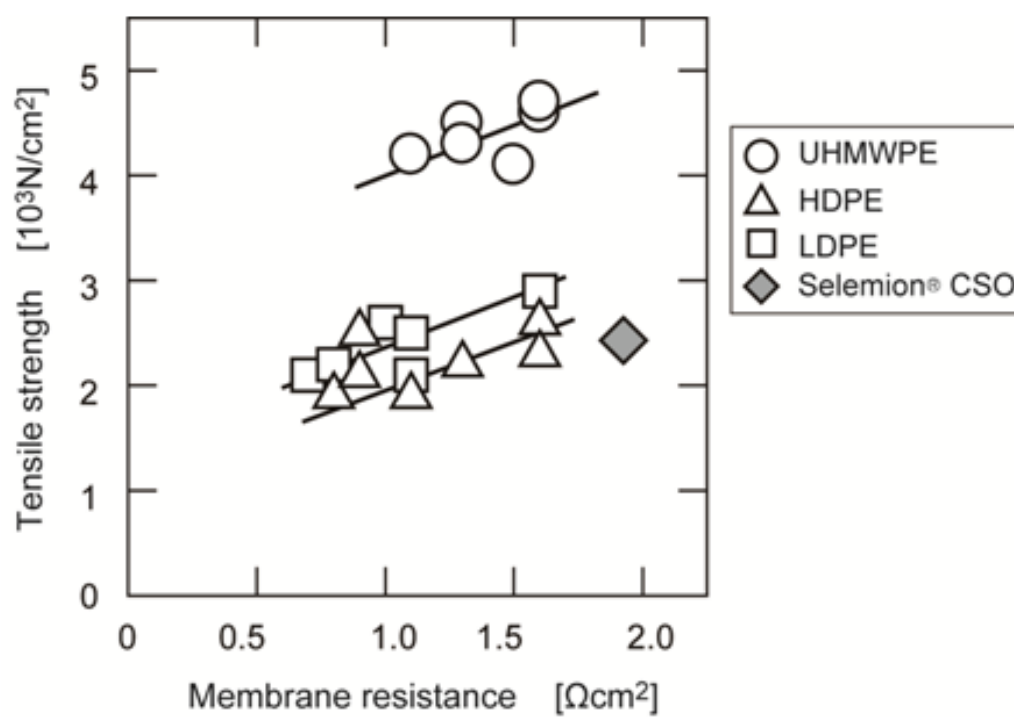


Fig. 2-11 Tensile strength vs. membrane resistance

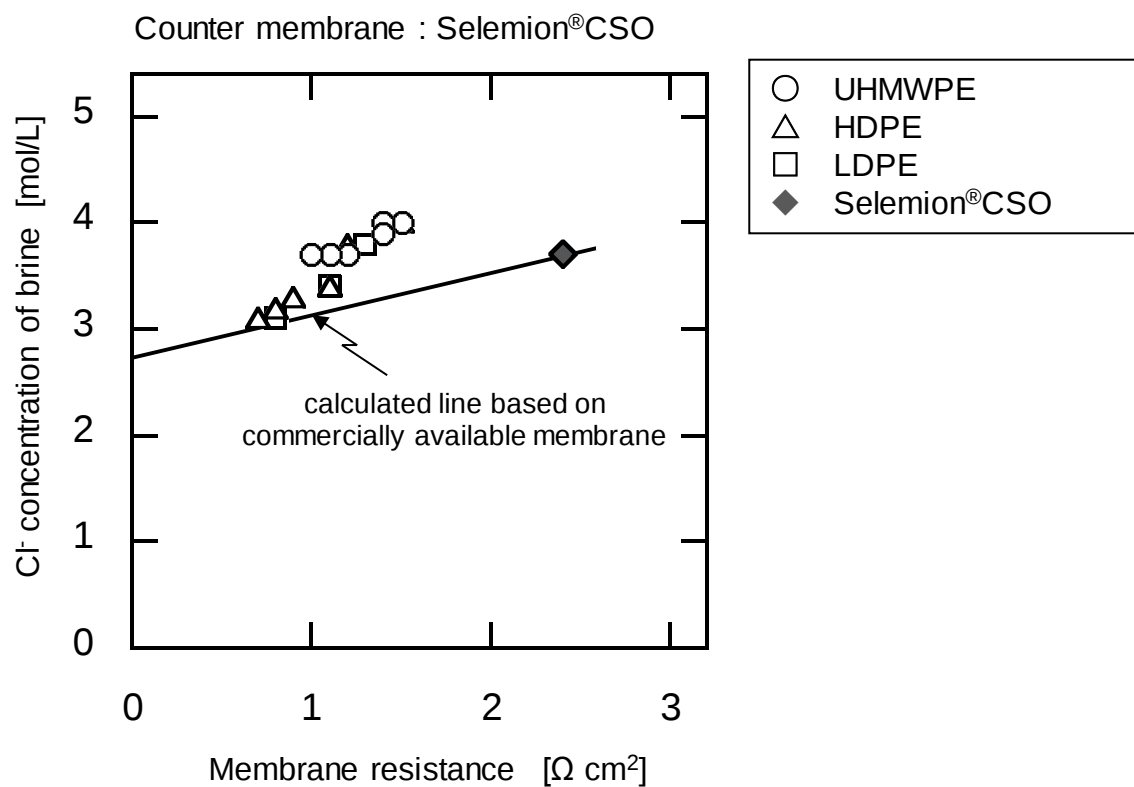


Fig. 2-12 Chloride concentration of brine vs. membrane resistance

2.4. 結言

3 種類の材質（低密度ポリエチレン LDPE, 高密度ポリエチレン HDPE, 超高分子量ポリエチレン UHMWPE）の異なるポリエチレンフィルムに, 電子線グラフト重合法によって, スチレンをグラフト重合し, その後, スルホン化によって, 陽イオン交換膜を作製した. 得られた膜の物性および電気透析性能を調べ, 次の結論を得た.

(1) 市販の陽イオン交換膜 Selemion®CSO のイオン交換容量は 2.2 meq/g である. これと同等のイオン交換容量を与えるグラフト率は, LDPE, HDPE および UHMWPE フィルムに対して, それぞれ 20, 35, および 45 %であった.

(2) 市販の陽イオン交換膜 Selemion® CSO の膜抵抗が $2.0 \sim 2.5 \Omega \text{ cm}^2$ である. 3 種類の材質のポリエチレンフィルムから作製した陽イオン交換膜ともに, グラフト鎖が膜厚方向に均一に付与されることで膜抵抗が急激に減少した. また, イオン交換容量の増加とともに膜抵抗は減少し, その関係はポリエチレンフィルムの材質による差はなかった.

(3) 膜抵抗が $2.0 \Omega \text{ cm}^2$ 以下である陽イオン交換膜について, HDPE および LDPE ベース陽イオン交換膜の引張強度は $2000 \sim 3000 \text{ N/cm}^2$, 一方, UHMWPE ベース陽イオン交換膜の引張強度は $4000 \sim 5000 \text{ N/cm}^2$ の範囲となった. 市販の陽イオン交換膜 Selemion® CSO の引張強度である 2500 N/cm^2 程度に匹敵するあるいは超える引張強度であった.

(4) 本研究で作製した陽イオン交換膜のうち, 膜抵抗が $0.7 \sim 1.5 \Omega \text{ cm}^2$ を示す LDPE, HDPE, および UHMWPE ベース陽イオン交換膜のすべてが市販の陽イオン交換膜 Selemion® CSO よりも優

れていた．例えば， $1.0 \sim 1.5 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ の膜抵抗を示す UHMWPE ベース陽イオン交換膜を使って得られるかん水濃度は，同一の膜抵抗で比べたとき，Selemion® CSO のそれより 20 % 高かった．

3 種類の材質のポリエチレンフィルムを基材フィルムに用いて，電子線前照射グラフト重合法を適用して，電気透析用陽イオン交換膜を作製した．どの基材を採用しても市販膜を上回る海水濃縮性能および機械的強度を示し，なかでも，超高分子量ポリエチレン基材陽イオン交換膜が機械的強度の点で優れていた．今後は，同様の手法を適用して製塩用陰イオン交換膜を作製するとともに膜性能の長期安定性について検討する．

第 2 章の引用文献

- 1) M. Murakami and S. Fujiwara, Present and Future Aspect of Salt-Manufacturing by Ion-Exchange Membrane Method, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **34**, 49-58 (1980) (Japanese)
- 2) T. Fujita, Current and Challenges of Salt Production Technology, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **63**, 15-20 (2009) (Japanese)
- 3) T. Hashimoto and M. Murakami, History of Research and Development for Improving Productivity of Salt under the Salt Monopoly System, *Proc. Eighth World Salt Symposium, vol. II*, 1097-1102 Hague, Netherlands (2000)
- 4) M. Hamada, I. Azumi, N. Imai and H. Ono, Advances in Electrodialytic Membrane Process Technology for Table Salt Production, *Proc. Seventh Symposium on Salt, vol. II*, 59-64, Kyoto (1993)
- 5) R. Izuo, F. Hanada and A. Tomita, A New Electrodialyzer Technique for Salt Production by Ion-Exchange Membrane, *Proc. Seventh Symposium on Salt, vol. II*, 65-70, Kyoto (1993)
- 6) H. Horie, Y. Tanaka, Y. Aoki, H. Shibata and T. Kawahara, The High Performance Electrodialysis Process for Concentration of Seawater, *Proc. Seventh Symposium on Salt, vol. II*, 71-77, Kyoto (1993)
- 7) H. Kawade and Y. Nagasato, Application of Ion-Exchange Membrane Method to Salt Industry, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **34**, 121-141 (1980) (Japanese)
- 8) Y. Mizutani, Structure of Ion Exchange Membranes, *Bull.*

- Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **41**, 181-195 (1987) (Japanese)
- 9) H. Masato and Y. Kiyotaka, Application of Ion Exchange Membrane, *J. Ion Exchange*, **7**, 18-26 (1996)
- 10) A. Tanioka, Problems in a Membrane for Highly Concentrated Sea Water, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **53**, 12-17 (1999) (Japanese)
- 11) K. Mashiko, The Salt Manufacturing Technology, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **59**, 390-392 (2005) (Japanese)
- 12) K. Miyoshi, T. Miyazawa, N. Sato, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani and N. Yoshikawa, Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (I) Selection of Trunk Polymeric Films, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **63**, 167-174 (2009) (Japanese)
- 13) T. Miyazawa, Y. Asari, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani and N. Yoshikawa, Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (II) Graft Polymerization of Vinyl Benzyltrimethylammonium Chloride and Sodium Styrenesulfonate onto Nylon-6 Film, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **63**, 175-183 (2009) (Japanese)
- 14) Y. Asari, T. Miyazawa, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani and N. Yoshikawa, Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (III) Co-Graft Polymerization of Glycidyl Methacrylate and Divinylbenzene

onto High-Density Polyethylene Film, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **63**, 387-394 (2009) (Japanese)

15) T. Miyazawa, Y. Asari, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani, N. Yoshikawa, R. Motokawa and S. Koizumi, Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (IV) Polymeric Structures of Cation-Exchange Membranes Based on Nylon-6 Film, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **64**, 360-365 (2010) (Japanese)

16) 鷺尾方一監修, 佐々木隆, 木下忍編集, 低エネルギー電子線照射の応用技術, シーエムシー出版, 東京 (2000)

17) 松田龍夫, 酒井義郎, 山北尋己, γ 線照射によるグラフト共重合 第5報 空气中前照射法によるポリエチレン-メタクリル酸共重合, 高分子化学, **19**, 313-317 (1962)

18) N. Yoshikawa, Simulation of the Effect of Developing the High Performance Ion-Exchange Membrane on Reducing Cost in Ion-Exchange Membrane Salt Manufacturing Process, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **59**, 273-281 (2005) (Japanese)

第 3 章 電子線グラフト重合法によるポリエチレン基材製塩用イオン交換膜の作製 -陰イオン交換膜-

3.1 緒言

日本には岩塩資源がないことから，海水を原料としたイオン交換膜製塩法によって製塩がおこなわれている¹⁻⁵⁾．製塩用のイオン交換膜にとって重要な要件は，まず，低抵抗での高濃度濃縮性能である．イオン交換膜の低抵抗での高濃度濃縮は，製塩コストを低減させる効果大きい．つぎに，イオン交換膜の機械的強度が重要な物性である．実用の電気透析槽に用いられるイオン交換膜の面積は大きく（1 ～ 2 m² 程度），そのうえ，電気透析槽への装着や定期的な膜の表面洗浄は手作業で行われる．したがって，イオン交換膜には機械的強度が要求される⁶⁻⁸⁾．

筆者らは，低抵抗での高濃度濃縮性能をもち，高い機械的強度を有するイオン交換膜の作製法として，電子線グラフト重合法に着目し⁹⁻¹²⁾，ポリエチレンフィルムを基材として用いる作製法について検討してきた¹³⁾．3 種類のポリエチレンフィルム（低密度ポリエチレン LDPE，高密度ポリエチレン HDPE，超高分子量ポリエチレン UHMWPE）を比較した結果，海水濃縮性能はすべての基材において現行膜を上回る性能を示した．電気透析において陽イオン交換膜と陰イオン交換膜は対として用いられ，要求される性能や物性も同様である．しかしながら，陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とでは作製に使用されるモノマーやイオン交換基導入法は異なり，それぞれ詳細な検討が必要である．本研究の目的は，LDPE，HDPE および UHMWPE 製フィルムを基材として選択し，電子線グラフト重合法によってポリクロロメチルスチレンのグラフト鎖を付与後に，トリメチルアミンを

使ってイオン交換基を導入するという製塩用陰イオン交換膜の作製法を確立することである。

3.2 実験

3.2.1 基材と試薬

グラフト重合の基材として、次の 3 種類のポリエチレンフィルムを用いた。大倉工業（株）製の低密度ポリエチレン（LDPE：厚さ 40 μ m）、高密度ポリエチレン（HDPE：厚さ 75 μ m）、および作新工業（株）製の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE：厚さ 60 μ m）である。クロロメチルスチレン（CMS）は AGC セイメイケミカル（株）から購入した。なお、CMS に含有する重合禁止剤を、活性アルミナ（和光純薬工業（株）製）と混合し、攪拌することで吸着除去した後、グラフト重合に用いた。キシレン、30 wt%トリメチルアミン水溶液は和光純薬工業（株）から購入した。比較に用いる現行の製塩用イオン交換膜として、陰イオン交換膜 Selemion® ASA および陽イオン交換膜 Selemion® CSO を AGC エンジニアリング（株）から購入した。

3.2.2 電子線グラフト重合および陰イオン交換基の導入

電子線グラフト重合法を適用した陰イオン交換膜の作製経路を **Fig. 3-1** に示す。作製経路は次の 3 工程からなる。（1）電子線の照射、（2）クロロメチルスチレンのグラフト重合、および（3）陰イオン交換基の導入。それぞれの工程での反応条件を **Table 3-1** にまとめた。以下、3 工程を詳述する。

（1）電子線の照射：基材フィルムに窒素雰囲気、室温で電子線を照射した。電子線は照射電圧が高いほどフィルムの深部まで浸透する。フィルムの厚さ方向にラジカル発生量の差が出ないように照射電

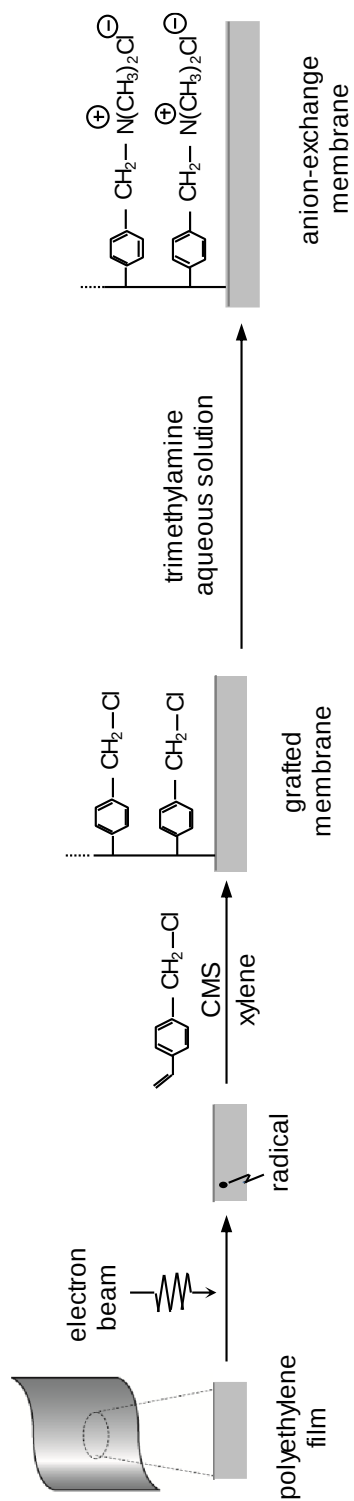


Fig. 3-1 Preparation scheme of anion-exchange membrane using electron-beam-induced graft polymerization

Table 3-1 Preparation conditions of anion-exchange membrane

(1) Electron-beam irradiation	200 keV N ₂ atmosphere room temperature
(2) Graft polymerization of St	50 wt% St / Xy 30 °C
(3) Introduction of sulfonic group	5 wt% chlorosulfonic acid / ECD room temperature 24 h

Abbreviation: St; styrene, Xy; xylene, EDC; dichloromethane.

圧を 200 keV に設定した．また，線量は 20 ～ 100 kGy の範囲で変化させた．

(2) クロロメチルスチレンのグラフト重合：照射フィルムを 50 wt% CMS/ キシレン溶液に浸した．重合温度は 40℃とした．前報¹³⁾での St のグラフト重合と比べると，基材，照射量の範囲，モノマー濃度および溶媒は同一である．しかしながら，予備試験の結果，本報での CMS のグラフト重合は反応性が低かったため，反応温度を St のグラフト重合の 30℃から，CMS のグラフト重合では 40℃へ変え，重合時間も長くした．グラフト重合反応の度合として，グラフト率を式 (1) から算出した．

グラフト率 [%]

$$\begin{aligned} &= 100 \text{ (CMS グラフト鎖の重量) } / \text{(基材フィルムの重量)} \\ &= 100 (W_1 - W_0) / W_0 \end{aligned} \quad (1)$$

ここで， W_0 および W_1 は，それぞれ基材フィルムおよび CMS グラフト重合膜の重量である．

(3) 陰イオン交換基の導入：CMS グラフト重合膜を 30wt%トリメチルアミン水溶液に室温で 48 時間浸漬することによって，CMS グラフト鎖に 4 級トリメチルアンモニウム基を導入した．得られた陰イオン交換膜を 1 mol/L HCl 水溶液に 25℃で 24 時間浸漬した後，超純水で数回洗浄し，0.5 mol/L NaCl 水溶液に保存した．HDPE および UHMWPE フィルムから得られた陰イオン交換膜を，それぞれ HDPE および UHMWPE ベース陰イオン交換膜と呼ぶ．

3.2.3 陰イオン交換膜のイオン交換容量および含水率の測定

作製した陰イオン交換膜を十分量の 1 mol/L NaOH 水溶液に 24 時間浸漬し，OH⁻型とした．その膜を一定量の 0.5 mol/L NaCl 水溶液に 1 時間浸漬し，Cl⁻とのイオン交換によって液へ溶出した OH⁻を中和滴定によって定量した．同様の操作を 3 回実施し，溶出した OH⁻の総量を Q とした．また，Cl⁻型とした陰イオン交換膜の膜表面の水分をキムワイプ（日本製紙クレシア（株）製）で拭きとり，湿潤重量 W_2 を測定した．引き続き，60 °C で 24 時間乾燥し，乾燥重量 W_3 を測定した．膜のイオン交換容量および含水率を，式（2）および（3）から算出した．

$$\begin{aligned} & \text{陰イオン交換膜のイオン交換容量 [mmol/g-membrane(dry)]} \\ & = Q / W_3 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\text{陰イオン交換膜の含水率 [\%]} = 100 (W_2 - W_3) / W_3 \quad (3)$$

3.2.4 陰イオン交換膜の引張強度の測定

陰イオン交換膜の引張強度の測定には（株）オリエンテック製テンシロン万能試験機 RTG1210 を用いた．陰イオン交換膜を 0.5 mol/L NaCl 水溶液に浸漬して Cl⁻型とし，湿潤状態で測定に供した．膜の試験片は 5 × 50 mm の短冊形とし，引張速度 5 cm/min で試験を実施し，破断時の荷重を最大点荷重 [N] とした．また，膜の厚みを測定し，最大点荷重を膜の断面積 [cm²] で割ることによって膜の引張強度 [N/cm²] を算出した．

3.2.5 陰イオン交換膜の電気抵抗の測定

0.5 mol/L NaCl 水溶液に浸漬して、Cl⁻型の湿潤状態とした陰イオン交換膜を、内径 1.50 cm の膜抵抗測定用セル（有効膜面積 1.77 cm²）に挟み、膜の両側 1 cm の位置に白金電極を置いた。インピーダンスメーター（アジレント・テクノロジー（株）製 433B）を用いて 0.5 mol/L NaCl 水溶液中の 1 kHz の交流抵抗を測定した。膜と溶液の交流抵抗の和を測定した後、膜を外し、溶液のみの交流抵抗を測定した。その差から膜のみの交流抵抗 R_m [Ω] を算出した。膜抵抗を式（4）によって定義し、算出した。

$$\text{膜抵抗} [\Omega\text{cm}^2] = R_m \times S \quad (4)$$

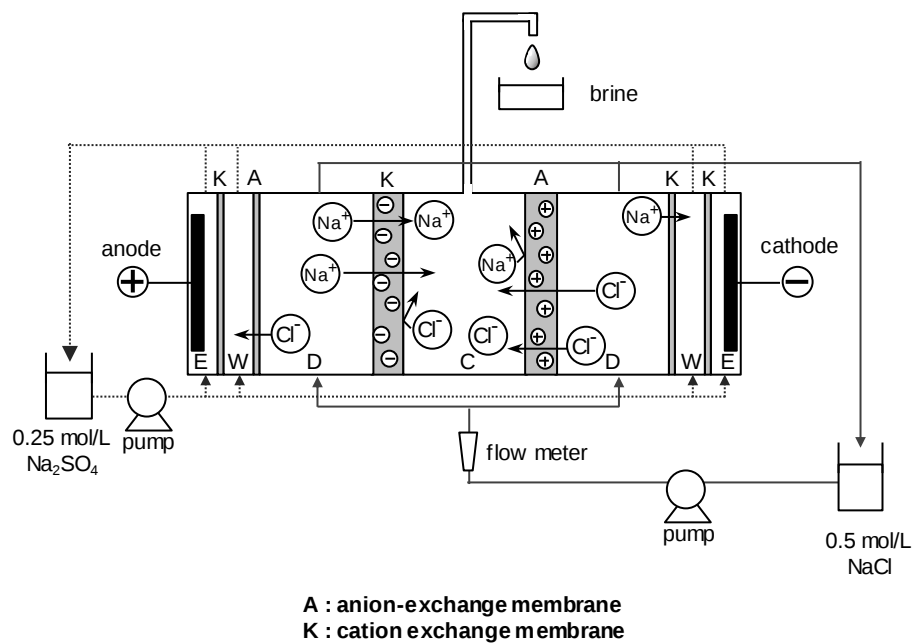
ここで、 S は膜抵抗測定時の有効膜面積 [cm²] である。

3.2.6 陰イオン交換膜の厚さ方向におけるイオン交換基分布の測定

陰イオン交換膜の厚さ方向でのイオン交換基の分布を、エネルギー分散型 X 線分析装置（JED-2300/F 型）を備えた電界放射走査電子顕微鏡（JSM-6701F 型）（（株）日本電子製）を用いて調べた。測定のための膜の前処理は次のとおりである。0.5 mol/L NaBr 水溶液に浸漬して Br⁻型とした陰イオン交換膜を超純水で洗浄し、40 °C で 2 時間乾燥した。その後、膜をエタノールとともにゼラチンカプセルに内包し、液体窒素に浸漬して凍結した後、切断した。膜厚方向の断面での塩素の分布を陰イオン交換基分布として測定した。

3.2.7 陰イオン交換膜の電気透析性能の評価

陰イオン交換膜の電気透析性能の評価に使用した電気透析槽を **Fig. 3-2** に示す。この装置は濃縮室，脱塩室および極室から構成されている。対膜として製塩用陽イオン交換膜 Selemion® CSO を使用した。透析時の有効膜面積は 8.0cm^2 ($2.0 \times 4.0\text{ cm}$) である。脱塩室および極室には，それぞれ 0.5 mol/L NaCl 水溶液および $0.25\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液を流速 6.0 cm/s で循環させた。あらかじめ，濃縮室を 0.5 mol/L NaCl 水溶液で満たした。電気透析によって，陽，陰イオン交換膜を介してイオンおよび水（水和水および浸透水）が濃縮室に移動し，上部から排出される。電流密度 0.03 A/cm^2 ，温度 25°C で電気透析を 1 ～ 4 時間実施し，濃縮室内の液が十分に置き換えられ，組成が安定化した後，濃縮液としてサンプリングした。得られたサンプル液中の Cl^- を沈殿滴定法によって定量した。



	width [mm]	cross-sectional area [cm ²]
C : concentration chamber	1.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)
D : desalination chamber	6.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)
E : electrode chamber	6.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)
W : wash chamber	6.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)

Fig. 3-2 Salt enrichment of seawater using electrodialyzer

3.3 結果および考察

3.3.1 各ポリエチレンフィルムのクロロメチルスチレングラフト率

20 ～ 100 kGy の範囲で線量を変化させて、3 種類のポリエチレンフィルムに CMS をグラフト重合した。重合時間 2 時間でのグラフト率を線量の関数として **Fig. 3-3** に示す。また、比較として重合時間 1 時間でのスチレン (St) のグラフト率をあわせて示す¹³⁾。LDPE および HDPE フィルムの場合、20 kGy ではグラフト率はゼロであった。20kGy を越えると、線量の増加とともにグラフト率は増えた例えば、線量 60 kGy でのグラフト率はそれぞれ、15 および 35 % であった。いずれのフィルムにおいても、線量増加に対するグラフト率の線量依存性は St のグフト重合とほぼ同様であった。

線量を 60 kGy に固定したときの重合時間とグラフト率との関係を **Fig. 3-4** に示す。いずれのフィルムでも、重合時間の増加とともに CMS グラフト率は増えたが、その増加率は減少した。また、同一の重合時間におけるグラフト率は LDPE < HDPE < UHMWPE であった。最近、著者らはポリエチレンフィルム中の酸化防止剤の含有量を調べ、含有量が LDPE = HDPE > UHMWPE の順であることを報告した¹⁴⁾。こうした酸化防止剤がグラフト重合を阻害する可能性がある。

いずれのフィルムにおいても St と比較して CMS の重合速度は遅かった。CMS が St に比べて反応性が低い理由の一つは、CMS が St に比べてかさ高く、フィルムへの浸透性が低いためと考えている。また、LDPE においては、線量を上げたり重合時間を長くしたりしても、グラフト率の増加を期待できない。そこで、以下では、HDPE および UHMWPE フィルムを基材に使い、評価を進めた。

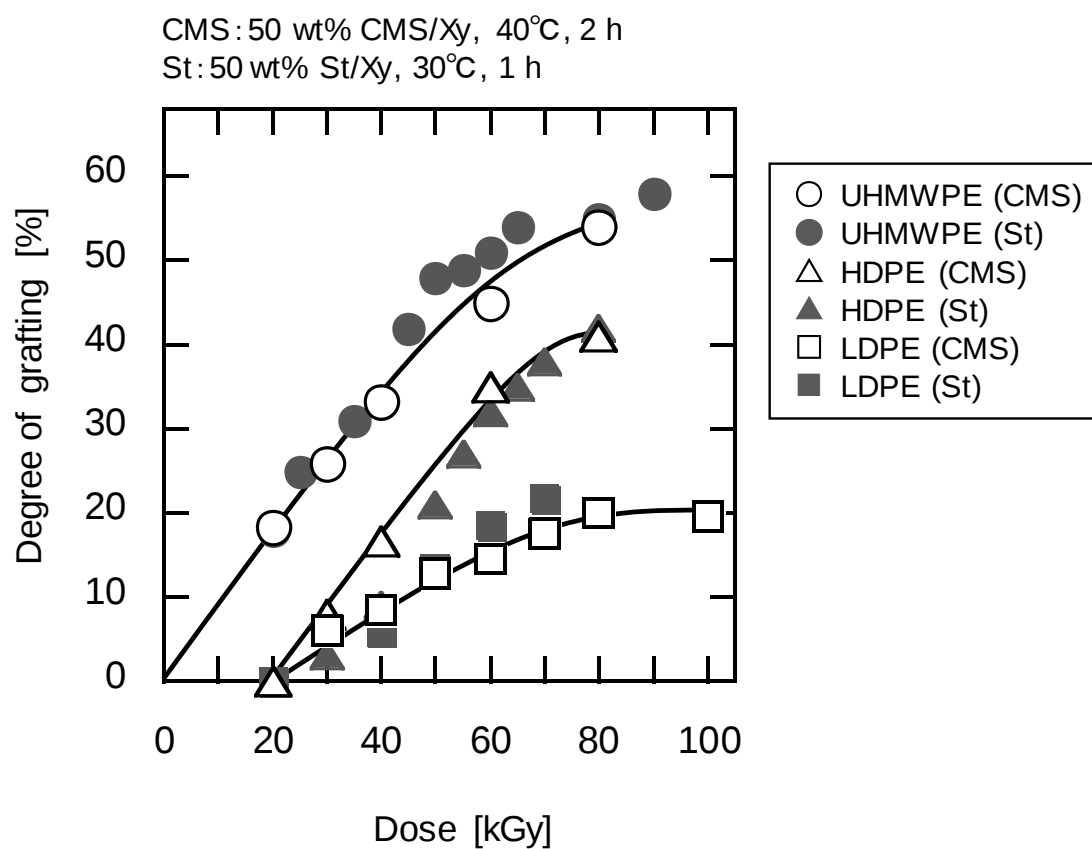


Fig. 3-3 Degree of grafting as a function of dose

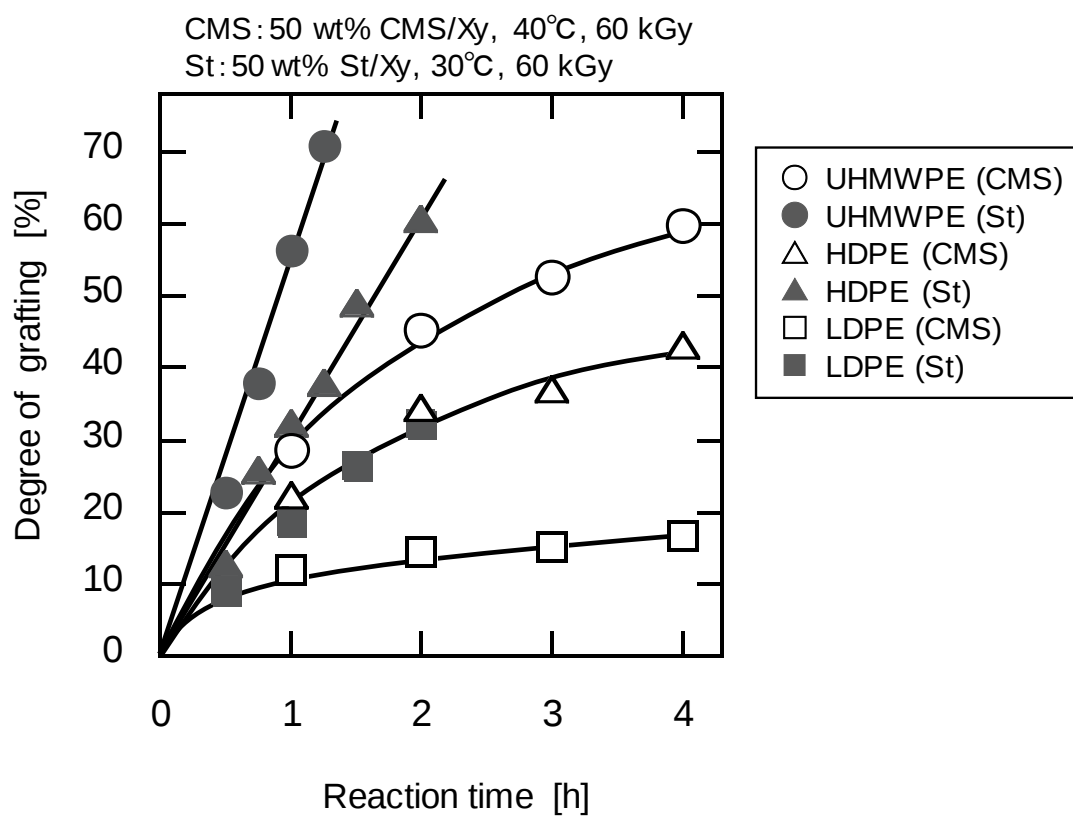


Fig. 3-4 Degree of grafting vs reaction time

3.3.2 陰イオン交換膜のイオン交換容量と含水率

CMS をグラフト重合した HDPE および UHMWPE フィルムをトリメチルアミンと反応させて得られる陰イオン交換膜のイオン交換容量とグラフト率との関係を **Fig. 3-5** に示す。現行の陰イオン膜 Selemion® ASA のイオン交換容量は 1.9 meq/g-membrane (dry) である。作製した陰イオン交換膜のイオン交換容量は、いずれも現行膜とほぼ同等かそれよりも低い値となった。

Fig. 3-5 中の破線は、フィルムにグラフト重合された CMS グラフト鎖がすべて 4 級トリメチルアンモニウム化されたと仮定したときに、次式から算出されるイオン交換容量を示す。

イオン交換容量の計算値 [meq/g-membrane(dry)]

$$= 1000 \frac{(W_1 - W_0)}{153} \div W_3 \quad (5)$$

ここで、数値 153 は CMS の分子量である。作製した陰イオン交換膜のイオン交換容量は、計算値に比べて HDPE, UHMWPE でそれぞれ 10～16%, 14～18%低い値を示した。

クロロスルホン酸を用いた St グラフト鎖のスルホン化反応では、基材のポリエチレン鎖の一部がスルホン化されることから理論値よりも高い値を示した¹¹⁾。これと比較し、トリメチルアミンによるポリエチレン鎖のアミノ化は起こらないため、陰イオン交換基導入後に計算値を越えなかったと考えられる。

得られた陰イオン交換膜の含水率とイオン交換容量から算出される

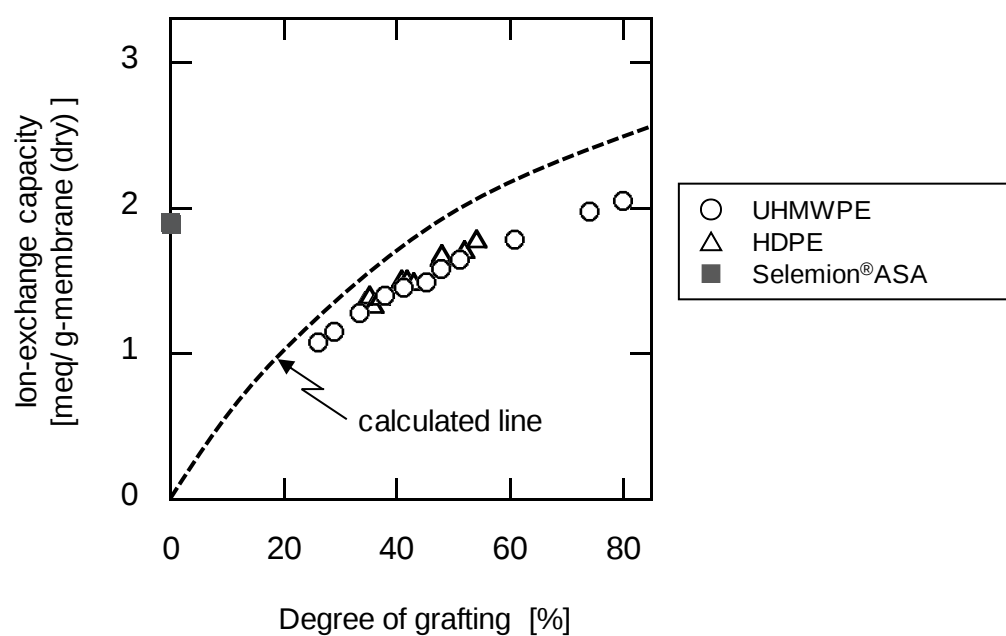


Fig. 3-5 Ion-exchange capacity as a function of degree of grafting

イオン交換基一つ当たりの水和数を算出し、イオン交換容量との関係を **Fig. 3-6** に示す。いずれの基材フィルムでも、イオン交換容量の増加とともに水和数は増えた。また、イオン交換容量が同一である場合、UHMWPE よりも HDPE の水和数が 10%程度多かった。

同一のイオン交換容量での陰イオン交換膜を比べると、HDPE および UHMWPE ベース陰イオン交換膜は、現行の陰イオン交換膜 Selemion® ASA より、高い水和数の値を示した。この差は、前者では架橋剤を用いていないグラフト鎖に陰イオン交換基が導入され、一方後者は架橋剤を用いた架橋高分子鎖に陰イオン交換基が導入されることから生じる、言い換えると、HDPE および UHMWPE ベース陰イオン交換膜では架橋構造によって水和が抑制されないと考えられる。

3.3.3 陰イオン交換膜の膜抵抗およびアミノ基の膜厚方向分布

現行の陰イオン交換膜 Selemion® ASA の膜抵抗が $2.0 \sim 2.5 \Omega \text{ cm}^2$ である。電気透析槽の運転コスト低減のためには、本研究で作製するイオン交換膜の膜抵抗は $2.0 \Omega \text{ cm}^2$ 以下であることが望まれる。作製した陰イオン交換膜の膜抵抗と、グラフト率およびイオン交換容量との関係を **Fig. 3-7** に示す。HDPE および UHMWPE ベース陰イオン交換膜では、膜抵抗が $2.0 \Omega \text{ cm}^2$ を下回るのは、それぞれグラフト率が 35 および 38%であった。ポリエチレンの種類によらず、膜抵抗とイオン交換容量との関係はほぼ一致した。また、現行の陰イオン交換膜 Selemion® ASA と同程度のイオン交換容量では、HDPE および UHMWPE ベースイオン交換膜の膜抵抗は 60%程度低かった

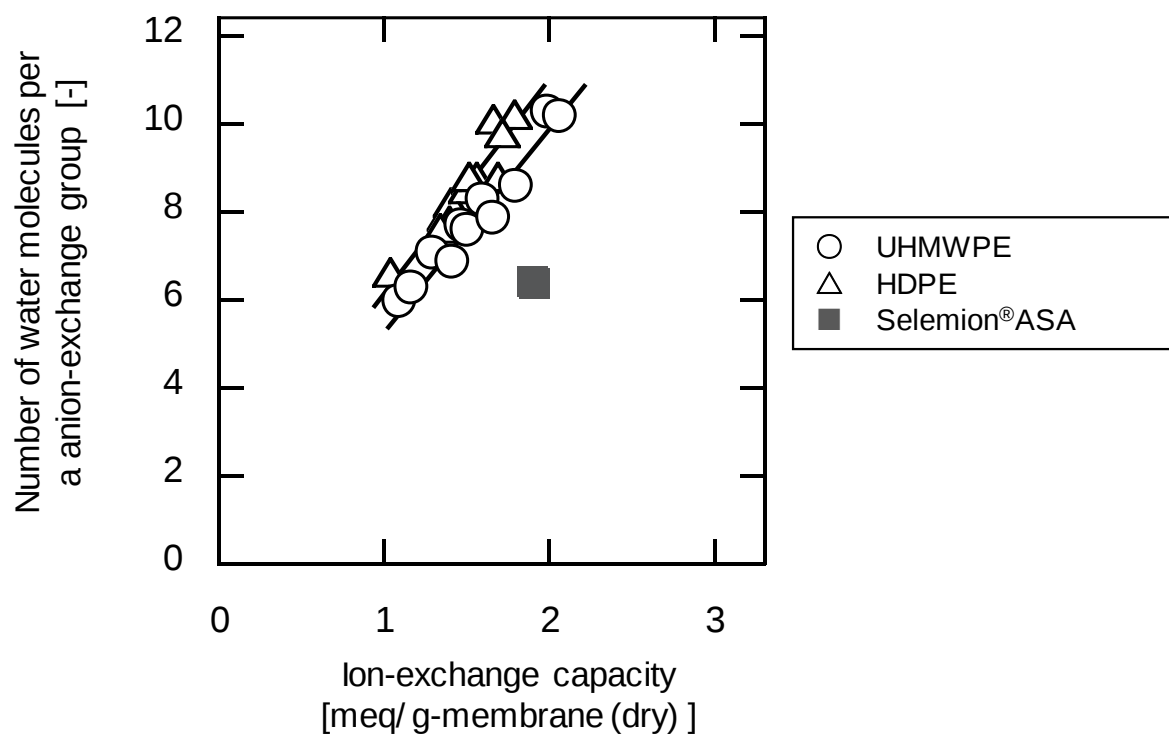


Fig. 3-6 Number of water molecules per an ion exchange group as a function of ion-exchange capacity

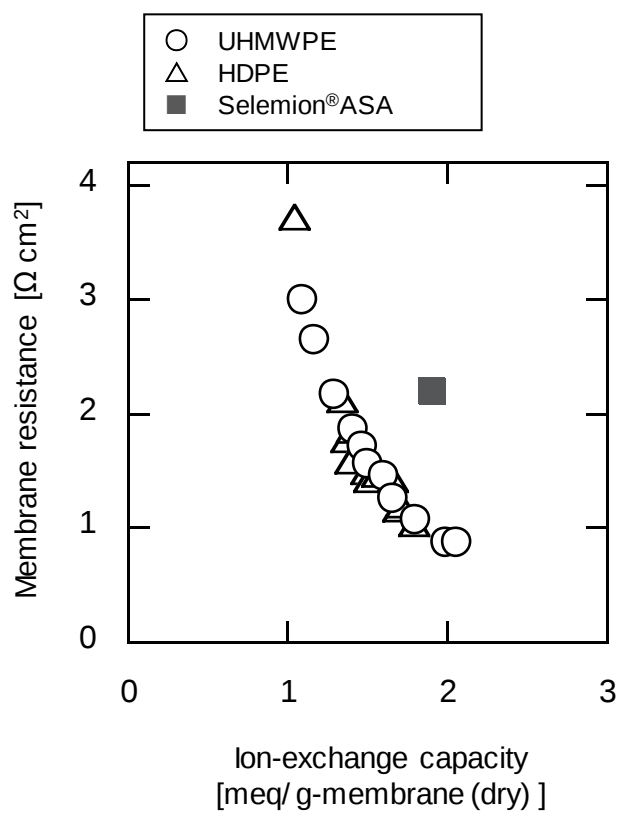
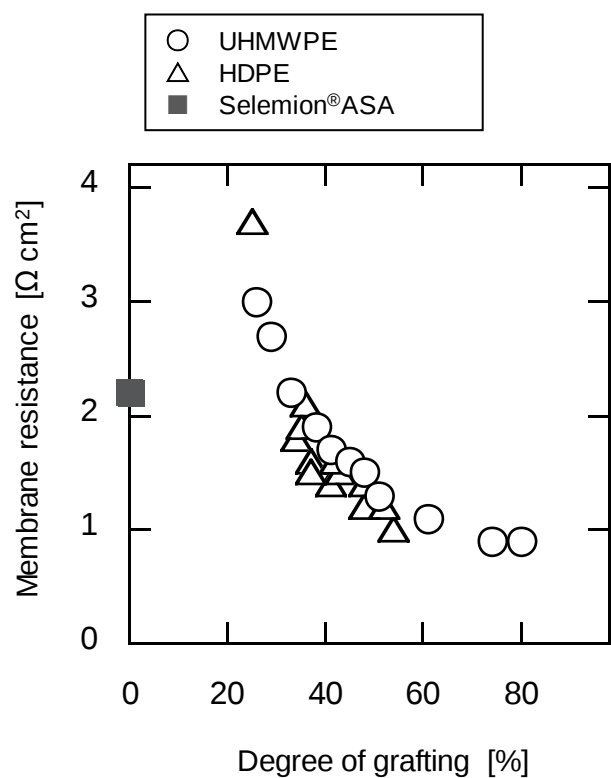


Fig. 3-7 Membrane resistance

グラフト率がそれぞれ 35 および 38%である HDPE およ UHMWPE ベース陰イオン交換膜について、膜厚方向の Br の分布を **Fig. 3-8** に示す。この Br は、4 級アンモニウム基（Br-型）に由来する。これらの膜では陰イオン交換基が膜厚方向に均一に付与されていることがわかった。基材フィルムの厚さ方向に均一に CMS グラフト鎖が付与され、その後、CMS グラフト鎖に陰イオン交換膜が導入されることによって、塩化物イオンの通路が膜中心部まで貫通し、膜抵抗が低減すると推察される。

3.3.4 製塩用イオン交換膜としての性能評価

現行の陰イオン交換膜 Selemion® ASA の引張強度が 2500 N/cm² 程度であることから、本研究で作製する陰イオン交換膜ではこの値を超えることが必要である。膜抵抗が 2 Ωcm² 以下である陰イオン交換膜について、膜の引張強度と膜抵抗との関係を **Fig. 3-9** に示す。また、比較として電子線グラフト重合によって作製した陽イオン交換膜¹³⁾および現行の陰イオン交換膜の値を同図中に示す。

HDPE ベース陰イオン交換膜の引張強度は 3000 ～ 4000 N/cm²、UHMWPE ベース陰イオン交換膜の引張強度は 4500 ～ 6000 N/cm² の範囲となった。もともと高い物理的強度をもつ UHMWPE フィルムの性質がグラフト重合およびアミノ化という 2 つの工程を経ても引き継がれている。また、同一膜抵抗において、UHMWPE および HDPE ベース陰イオン交換膜の引張強度は、陽イオン交換膜のそれと比較し、それぞれ 20 ～ 30%、45 ～ 60%高かった。陽イオン交換膜ではクロロスルホン酸によるポリエチレン鎖への陽イオン交換基導入¹³⁾に伴って引張強度が低下すると考えられる。

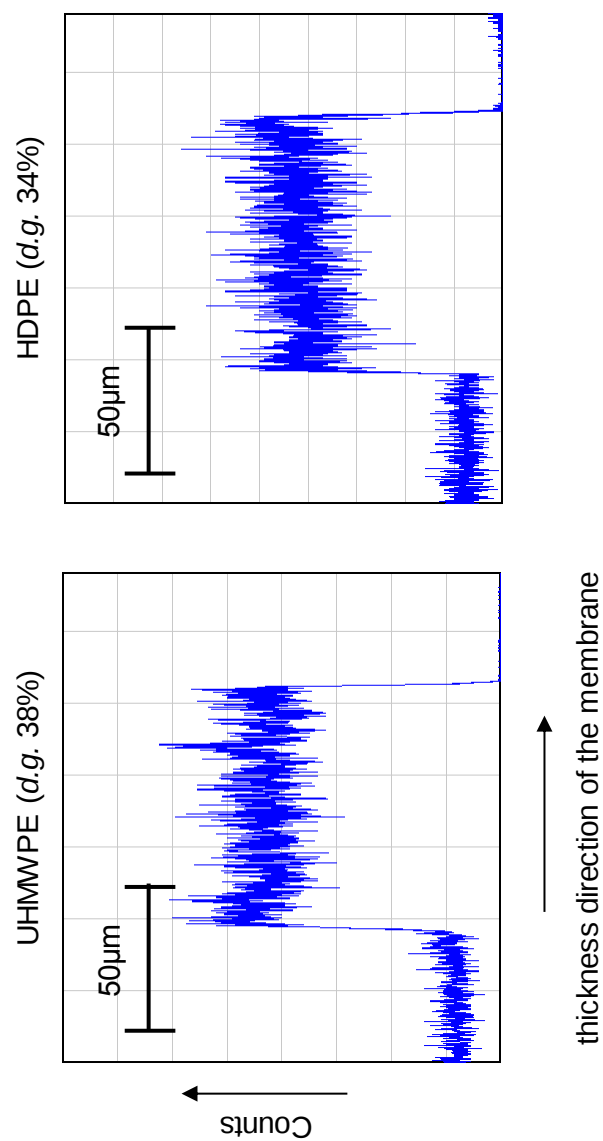


Fig. 3-8 Profiles of Br across anion-exchange membrane

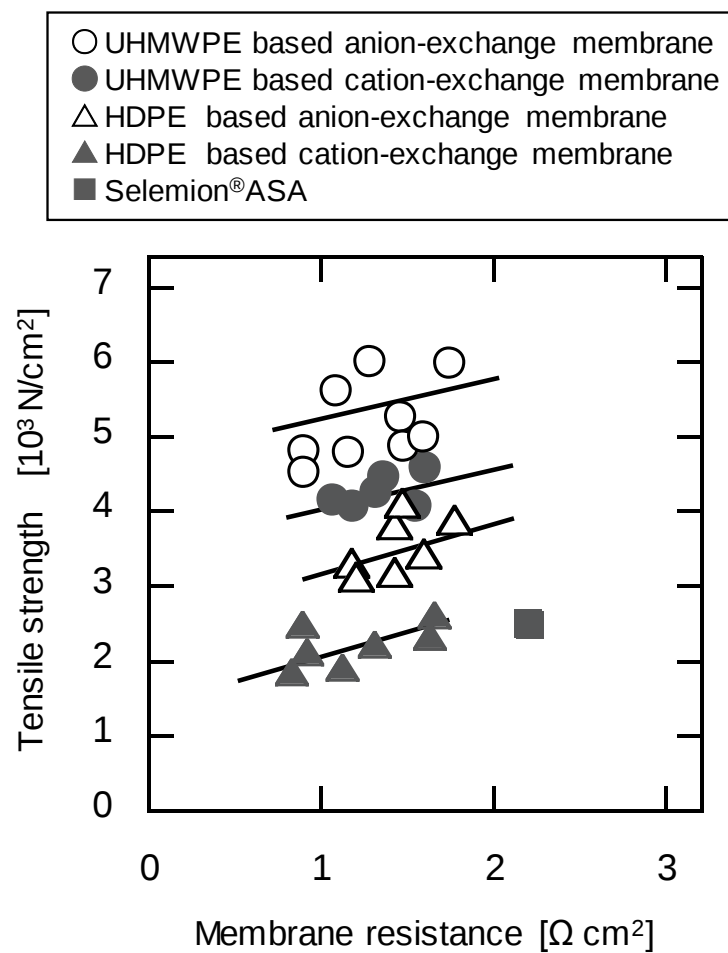


Fig. 3-9 Tensile strength vs. membrane resistance

膜抵抗が $2.0 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 以下である陰イオン交換膜すべてと、現行の陽イオン交換膜 Selemion® CSO とを組み合わせ、海水の電気透析を行い、得られるかん水濃度と膜抵抗との関係を **Fig. 3-10** に示す。図中の実線は、同一の装置、同一の操作条件で得られる現行膜を使った濃縮性能およびエネルギーコストが同程度であると算出される膜抵抗とかん水濃度との関係¹⁵⁾を表す。したがって、この実線よりも上方にあるプロットは現行膜よりも低抵抗での高濃度濃縮を達成していることを示す。本研究で作製した陰イオン交換膜のうち、膜抵抗が $1.0 \sim 2.0 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ を示す HDPE および UHMWPE ベース陰イオン交換膜のすべてが現行の陰イオン交換膜 Selemion® ASA よりも優れていた。例えば、 $1.5 \sim 2.0 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ の膜抵抗を示す UHMWPE ベース陰イオン交換膜を使って得られるかん水濃度は、同一の膜抵抗で比べたとき、Selemion® ASA のそれより 5 ～ 10% 高かった。

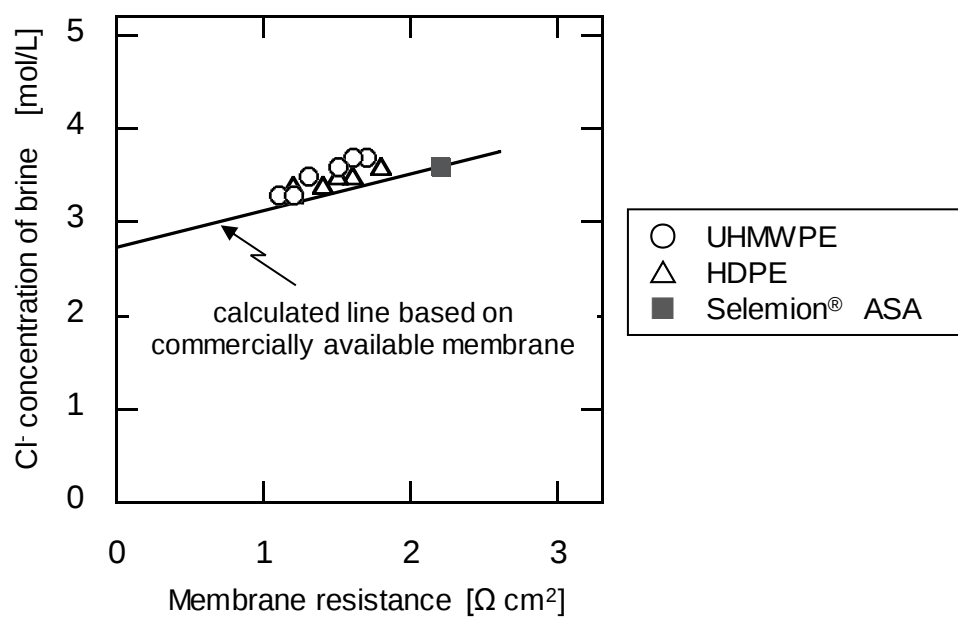


Fig. 3-10 Chloride concentration of brine vs membrane resistance

3.4 結言

3 種類のポリエチレンフィルム（LDPE, HDPE, UHMWPE）に，電子線前照射グラフト重合法によって，CMS をグラフト重合した．また，HDPE および UHMWPE を機材として用いて得られた重合膜をアミノ化し，陰イオン交換膜を作製した．得られた膜の物性および電気透析性能を調べ，次の結論を得た．

(1) 3 種類のポリエチレンフィルム（LDPE, HDPE, UHMWPE）に電子線前照射グラフト重合法によって，CMS をグラフト重合した結果，いずれのフィルムにおいても St と比較して CMS の重合速度は遅かった．

(2) HDPE および UHMWPE ベース陰イオン交換膜ともに，イオン交換容量の増加に伴い，膜抵抗は減少した．また，現行の陰イオン交換膜 Selemion® ASA（膜抵抗 $2.0 \sim 2.5 \Omega\text{cm}^2$ ）と同程度のイオン交換容量で，HDPE および UHMWPE ベース陰イオン交換膜の膜抵抗は 60%程度低減した．

(3) 膜抵抗が $2.0 \Omega\text{cm}^2$ 以下である陰イオン交換膜について，HDPE ベース陰イオン交換膜の引張強度は $3000 \sim 4000 \text{ N/cm}^2$ ，UHMWPE ベース陰イオン交換膜の引張強度は $4500 \sim 6000 \text{ N/cm}^2$ の範囲となった．いずれも現行の陽イオン交換膜 Selemion® ASA の引張強度（ 2500 N/cm^2 ）を超える引張強度であった．また，同一膜抵抗において，陰イオン交換膜の膜抵抗は陽イオン交換膜と比較し，高い値を示した．

(4) 本研究で作製した HDPE および UHMWPE ベース陰イオン交換膜は，膜抵抗が $1.0 \sim 2.0 \Omega\text{cm}^2$ の範囲で，現行の陰イオン交換膜 Selemion® ASA よりも優れた濃縮性能を示した．例えば，UHMWPE ベース陰イオン交換膜を使って得られるかん水濃度は，同一の膜抵抗

で比べたとき，Selemion® ASA のそれより 5～10%高かった．

HDPE および UHMWPE ベース陰イオン交換膜を比較した結果，機械的強度および海水濃縮性能はいずれの基材において現行膜を上回る性能を示し，特に機械的強度は UHMWPE ベース陰イオン交換膜が優れていた．以上の結果，製塩用イオン交換膜の基材として UHMWPE が最も適していることが明らかとなった．製塩用陰イオン交換膜には 2 価イオン難透過性が求められる．したがって，今後は，製塩用陰イオン交換膜への 2 価イオン難透過性付与に関する手法について検討する．

第 3 章の引用文献

- 1) M. Murakami and S. Fujiwara, Present and Future Aspect of Salt-Manufacturing by Ion-Exchange Membrane Method, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **34**, 49-58 (1980) (Japanese)
- 2) T. Fujita, Current and Challenges of Salt Production Technology, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 15-20 (2009) (Japanese)
- 3) T. Hashimoto and M. Murakami, History of Research and Development for Improving Productivity of Salt under the Salt Monopoly System, *Proc. Eight World Salt Symposium, vol. II*, 1097-1102 (2000)
- 4) Y. Mizutani, Ion Exchange Membranes with Preferential Permselectivity for Monovalent Ions, *J. Membrane Sci.*, **54**, 233-257 (1990)
- 5) T. Sata, Ion exchange membranes: preparation, characterization, modification and application., Royal Society of chemistry, (2007)
- 6) M. Hamada, I. Azumi, N. Imai and H. Ono, Advances in Electrodialytic Membrane Process Technology for Table Salt Production, *Proc. Seventh Symposium on Salt, vol. II*, 59-64 (1993)
- 7) R. Izuo, F. Hanada and A. Tomita, A New Electrodialyzer Technique for Salt Production by Ion-Exchange Membrane, *Proc. Seventh Symposium on Salt, vol. II*, 65-70 (1993)
- 8) H. Horie, Y. Tanaka, Y. Aoki, H. Shibata and T. Kawahara, The High Performance Electrodialysis Process for Concentration

of Seawater, *Proc. Seventh Symposium on Salt, vol. II*, 71-77 (1993)

9) K. Miyoshi, T. Miyazawa, N. Sato, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani and N. Yoshikawa, Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (I) Selection of Trunk Polymeric Films, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 167-174 (2009) (Japanese)

10) T. Miyazawa, Y. Asari, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani and N. Yoshikawa, Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (II) Graft Polymerization of Vinyl Benzyltrimethylammonium Chloride and Sodium Styrenesulfonate onto Nylon-6 Film, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 175-183 (2009) (Japanese)

11) Y. Asari, T. Miyazawa, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani and N. Yoshikawa, Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (III) Co-Graft Polymerization of Glycidyl Methacrylate and Divinylbenzene onto High-Density Polyethylene Film, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 387-394 (2009) (Japanese)

12) T. Miyazawa, Y. Asari, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani, N. Yoshikawa, R. Motokawa, and S. Koizumi, Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft

Polymerization (IV) Polymeric Structures of Cation-Exchange Membranes Based on Nylon-6 Film, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **64**, 360-365 (2010) (Japanese)

13) T. Nagatani, T. Sasaki and K. Saito, "Production of Polyethylene-Based Ion-Exchange Membranes for Electrodialysis of Seawater using Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (I) Cation-Exchange Membranes", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **71**, 300-307 (2017) (Japanese)

14) 佐々木貴明, 永谷剛, 田柳順一, "電子線グラフト重合法によるイオン交換膜の開発-ポリエチレンフィルムに含まれる酸化防止剤の影響-", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **71**, 142 (2017) (Japanese)

15) N. Yoshikawa, Simulation of the Effect of Developing the High Performance Ion-Exchange Membrane on Reducing Cost in Ion-Exchange Membrane Salt Manufacturing Process, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **59**, 273-281 (2005) (Japanese)

第 4 章 電子線グラフト重合法によるポリエチレン基材製塩用イオン交換膜の作製 -1 価イオン選択透過性能をもつ陰イオン交換膜-

4.1 緒言

岩塩資源をもたない日本では，海水を原料としたイオン交換膜製塩法によって製塩がおこなわれている^{1~3)}．筆者らは，電子線グラフト重合法に着目し^{4~7)}，超高分子量ポリエチレンフィルム

(UHMWPE) を基材として用いる製塩用イオン交換膜の作製法について検討してきた．筆者らの開発した陽イオン交換膜⁸⁾は，膜抵抗が市販膜と同一の値のとき，かん水濃度は最大で 20 % 以上高い値を示し，引張強度は約 2 倍の値を示した．また，陰イオン交換膜⁹⁾は，膜抵抗が市販膜である同一の値のとき，かん水濃度は最大で 10 % 以上高い値を示し，引張強度は約 2 倍の値を示した．

電気透析による海水濃縮操作において，膜表面における石膏スケール (CaSO_4) の発生は運転トラブルの要因となる．その防止のため，製塩用の陰イオン交換膜には，石膏スケール発生を抑制を目的として硫酸イオン (SO_4^{2-}) 難透過処理（ここでは，1 価イオン選択透過処理と呼ぶ）がなされてきた^{10~13)}．

1 価イオン選択透過処理性能を付与するための一つの方法として陰イオン交換膜の架橋度を高くする方法が提案されている．例えば，クロロメチル基を有する重合膜に，*N,N,N',N'*-テトラメチル-1,6-ヘキサンジアミン (TMHDA) を反応させ，4 級化と同時にアミン架橋を導入する方法¹¹⁾では，塩化物イオン (Cl^-) (Stokes 半径：1.21 Å¹⁴⁾) と比較し，臭化物イオン (Br^-) (Stokes 半径：1.18 Å¹⁴⁾) の透過性は高い値を示したのに対し，フッ化物イオン (F^-) (Stokes 半径：1.66 Å¹⁴⁾) や SO_4^{2-} (Stokes 半径：2.31 Å¹⁴⁾) の透過性は低

い値を示した。しかしながら，こうした方法で得られた陰イオン交換膜は膜全体に架橋構造を有しているため，その膜抵抗（ $29 \Omega \text{ cm}^2$ ）が市販の製塩用陰イオン交換膜の膜抵抗（ $2.4 \Omega \text{ cm}^2$ ）の 10 倍以上である。

電子線グラフト重合法を採用して作製した陰イオン交換膜の 1 価イオン選択透過処理に関する報告はこれまでにない。本研究では，陰イオン交換膜に適した 1 価イオン選択透過性の付与を目的として，ジアミン型架橋剤を使って膜表面のグラフト鎖の架橋を試みた。ジアミン型架橋剤は直鎖分子内の両端にアミノ基が存在し，その両端のアミノ基が陰イオン交換基導入の前駆体となるグラフト鎖のクロロメチル基と反応して架橋を生じる。Fig. 4-1 に示すように，その架橋構造に起因する篩効果によって SO_4^{2-} の排除を期待できる。試験に先行してジアミン型架橋剤の選定を実施し¹⁴⁾，TMHDA を架橋剤として選択した。

本研究で提案する 1 価イオン選択透過性陰イオン交換膜の作製経路を Fig. 4-2 に示す。まず，UHMWPE フィルムに電子線を照射した後，クロロメチルスチレン（CMS）をグラフト重合する。つぎに，そのグラフト鎖のクロロメチル基の一部と TMHDA を反応させる。さらに，残りのクロロメチル基とトリメチルアミンを反応させ，陰イオン交換基をグラフト鎖に導入する。

TMHDA はウレタン製造用に利用されているため，安価に購入できる点から，イオン交換膜を量産するうえで有利である。一方，架橋構造の形成は膜抵抗の増加およびそれに伴う濃縮性能の低下を招く。そのため，膜表面付近にのみ処理層を集中させることによって，膜抵抗の増加を抑制することが望まれる。

本研究の目的は，次の 3 点である。（1）電子線グラフト重合法を用

mono-valent anion selective
anion-exchange membranes

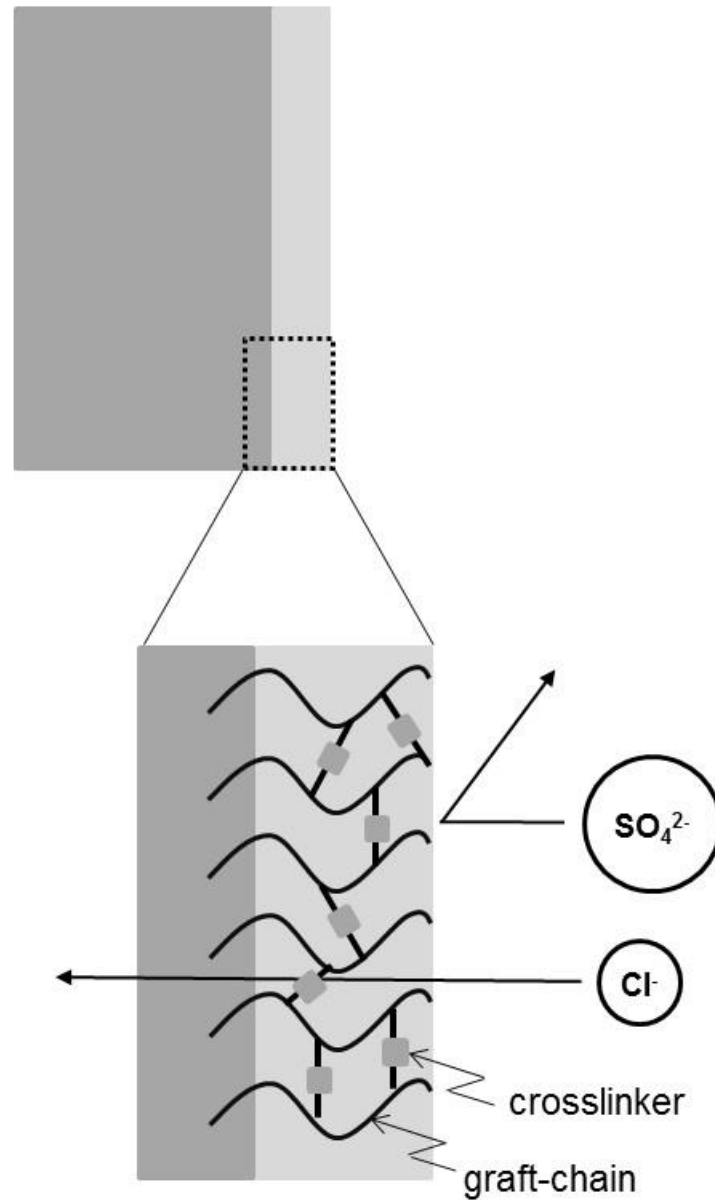


Fig. 4-1 Mono-valent anion selective anion-exchange membrane with crosslinked structure.

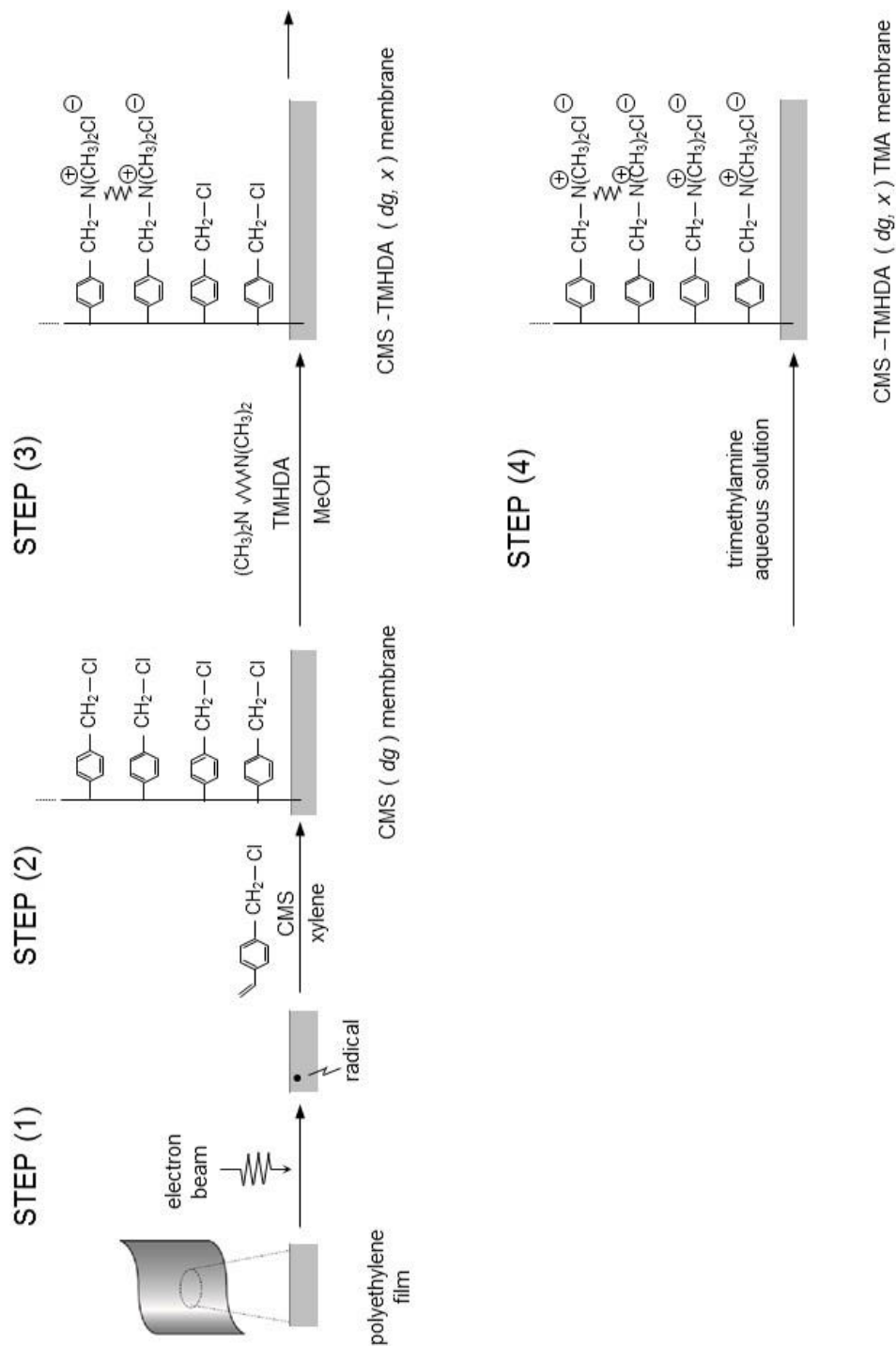


Fig. 4-2 Preparation scheme of mono-valent anion selective anion-exchange membrane by electron-beam-induced graft polymerization and subsequent two-step modifications.

いた陰イオン交換膜作製法において， TMHDA を使って架橋構造を導入することによって， 1 価イオン選択透過性を付与する， (2) 架橋構造を膜表面付近に集中させて， 膜抵抗の増加を抑制し， 現行膜と同程度の膜抵抗および 1 価イオン選択透過性を示す膜を得ること， および (3) かん水濃度について現行膜と比較することである．

4.2 実験

4.2.1 基材と試薬

グラフト重合の基材として， 作新工業(株)製の UHMWPE (厚さ 60 μm) を用いた． CMS は AGC セイミケミカル(株)から購入した． なお， CMS に含有する重合禁止剤を， 活性アルミナ (和光純薬工業(株)製) と混合し， 攪拌することで吸着除去した後， グラフト重合に用いた． キシレン， TMHDA， メタノール， エタノール， および 30 wt% トリメチルアミン水溶液は和光純薬工業(株)から購入した． 比較のため， 現行の製塩用イオン交換膜である 1 価イオン選択透過性の陰イオン交換膜 Selemion®ASA および陽イオン交換膜 Selemion®CSO を AGC エンジニアリング(株)から購入した．

4.2.2 CMS のグラフト重合および陰イオン交換基の導入

陰イオン交換膜の作製経路は次の 4 工程からなる (Fig. 4-2)．

(1) 電子線の照射， (2) グラフト重合， (3) TMHDA 処理， および (4) 陰イオン交換基の導入． それぞれの工程での反応条件を **Table 4-1** にまとめた． 以下， 4 工程を詳述する．

(1) 電子線の照射： 基材フィルムに窒素雰囲気， 室温で電子線を照射した． フィルムの厚さ方向にラジカル発生量の差が出ないように照射電圧を 200 keV に設定した． また， 線量は 60 kGy とした．

Table 4-1 Preparation conditions of mono-valent anion selective anion-exchange membrane by electron-beam-induced graft polymerization and subsequent two-step modifications.

(1) Electron-beam irradiation	200 keV N ₂ atmosphere room temperature
(2) Graft polymerization of CMS	50 wt% CMS / xylene 40 °C 1-4 h
(3) Treatment of TMHDA	20 wt% TMHDA / methanol 25 °C 1-24 h
(4) Introduction of trimethylammonium group	30 wt% trimethylamine aq. soln. 25 °C 48 h

CMS; chloromethylstyrene, TMHDA; *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,6-hexanediamine

(2) グラフト重合：照射フィルムを 50 wt% CMS/ キシレン溶液に浸した．重合温度は 40℃とした．グラフト率 dg を式(1)から算出した．

$$\begin{aligned} & \text{グラフト率, } dg \text{ } [\%] \\ & = 100 (\text{CMS グラフト鎖の重量}) / (\text{基材フィルムの重量}) \\ & = 100 (W_1 - W_0) / W_0 \end{aligned} \quad (1)$$

ここで， W_0 および W_1 は，それぞれ基材フィルムおよびグラフト重合後のフィルムの重量である．反応時間を変化させることによって dg を 33～60% の範囲に設定した．得られた膜を CMS (dg) 膜と呼ぶ．

(3) TMHDA 処理：CMS (dg) 膜を 20 wt% TMHDA メタノール溶液に室温で浸漬することによって，TMHDA 処理層を形成した．処理時間は 1～24 h とし，処理は室温でおこなった．得られた TMHDA 処理を施した CMS (dg) 膜をメタノールで十分に洗浄し，40℃で 24 h 乾燥した．TMHDA 処理の度合いを表す反応率 x を式(2)で定義し，算出した．

$$\begin{aligned} & \text{TMHDA 処理での反応率, } x \text{ } [\%] \\ & = 100 (\text{反応前後の重量増加量}) / (\text{理論上の最大重量増加量}) \\ & = 100 (W_2 - W_1) \left[(W_1 - W_0) \times \frac{(153 \times 2 + 172)}{(153 \times 2)} \right] \end{aligned} \quad (2)$$

ここで， W_2 は TMHDA 処理後の CMS (dg) 膜の重量である．また，数値 153 および 172 は，それぞれ CMS および TMHDA の分子量であ

る．なお，理論上の最大重量増加量の算出では，TMHDA の両端がそれぞれ CMS グラフト鎖の 2 個のクロロメチル基と反応するとした．TMHDA 処理によって得られた膜を CMS-TMHDA (dg, x) 膜と呼ぶ．

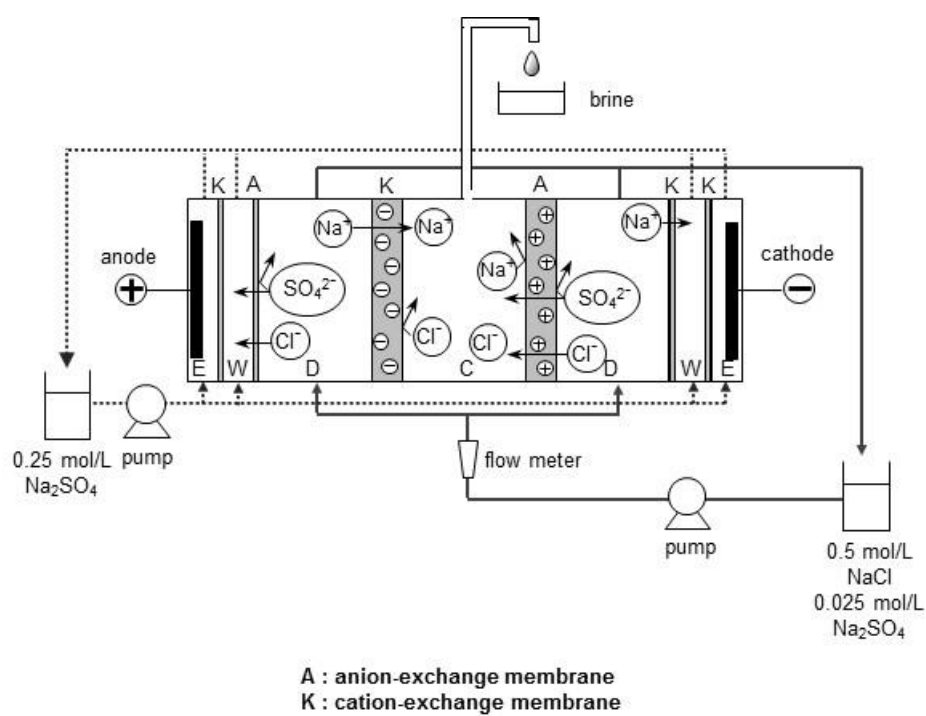
(4) 陰イオン交換基の導入：CMS-TMHDA (dg, x) 膜を 30 wt% トリメチルアミン水溶液に室温で 48 h 浸漬することによって，CMS-TMHDA (dg, x) 膜に 4 級トリメチルアンモニウム基を導入した．得られた膜を 1 mol/L HCl 水溶液に 25℃で 24 h 浸漬した後，超純水で数回洗浄し，0.5 mol/L NaCl 水溶液中に保存した．得られた陰イオン交換膜を CMS-TMHDA (dg, x) -TMA 膜と呼ぶ．

4.2.3 CMS (dg) 膜への TMHDA 導入部位の測定

CMS-TMHDA (dg, x) 膜の厚さ方向での 4 級トリメチルアンモニウム基の分布を，エネルギー分散型 X 線分析装置 (JED-2300/F 型) を備えた電界放射走査電子顕微鏡 (JSM-6701F 型) ((株)日本電子製) を使って測定した．測定のための膜の前処理は次のとおりである．CMS-TMHDA (dg, x) 膜を 1.0 mol/L NaBr 50 wt% メタノール水溶液に浸漬して，4 級アンモニウム基の対イオンを Br^- とした．この膜を超純水で洗浄し，40℃で 2 h 乾燥した．その後，膜をエタノールとともにゼラチンカプセルに内包し，液体窒素に浸漬して凍結・割断後，膜断面方向の Br の分布を調べた．

4.2.4 CMS-TMHDA (dg, x) -TMA 膜の電気透析性能の評価

CMS-TMHDA (dg, x) -TMA 膜の電気透析性能の評価に使用した電気透析槽を **Fig. 4-3** に示す．この装置は濃縮室，脱塩室および極室から構成されている．対膜として製塩用陽イオン交換膜 Selemion® CSO を使用した．透析時の有効膜面積は 8.0 cm^2 ($2.0 \times 4.0 \text{ cm}$)



	width [mm]	cross-sectional area [cm]
C : concentration chamber	1.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)
D : desalination chamber	6.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)
E : electrode chamber	6.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)
W : wash chamber	6.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)

Fig. 4-3 Salt enrichment of seawater using electrodialyzer

である．脱塩室にはモデル海水として，NaCl（0.5 mol/L）と Na₂SO₄（0.025 mol/L）の混合水溶液を循環させた．また，極室には 0.25 mol/L Na₂SO₄ 水溶液を循環させた．すべての流速は製塩用電気透析槽の条件と同一の 6.0 cm/s とした．予め，濃縮室を 0.5 mol/L NaCl 水溶液で満たした．電気透析によって，陽，陰イオン交換膜を介してイオンおよび水（水和水および浸透水）が濃縮室に移動し，上部から排出される．電流密度 0.03 A/cm²，25℃で電気透析を 1～4 h 実施し，濃縮室内の液が十分に置き換えられ，組成が安定化した後，濃縮液としてサンプリングした．得られたサンプル液中の Cl⁻ および SO₄²⁻ を，それぞれ沈殿滴定法およびイオンクロマトグラフィーによって定量した．

陰イオン交換膜における Cl⁻ に対する SO₄²⁻ の選択透過係数 $T_{Cl}^{SO_4}$ を式 (3) で定義し，算出した．

SO₄²⁻ 選択透過係数 $T_{Cl}^{SO_4}$ [-]

$$= \left(\frac{C_{SO_4}}{C_{0,SO_4}} \right) / \left(\frac{C_{Cl}}{C_{0,Cl}} \right) \quad (3)$$

ここで， C_{0,SO_4} および $C_{0,Cl}$ は，それぞれ供給液中の SO₄²⁻ および Cl⁻ 濃度 [mol/L]， C_{SO_4} および C_{Cl} は，それぞれ濃縮液中の SO₄²⁻ および Cl⁻ 濃度 [mol/L] である．なお，陰イオン交換膜の電気抵抗の測定は前報⁹⁾に従った．

4.3 結果および考察

4.3.1 TMHDA 処理での反応率に与える CMS (dg) 膜のグラフト率の影響

グラフト率が 33～60% である CMS (dg) グラフト膜に，TMHDA 処理を施した．TMHDA 処理での反応率 x を反応時間の関数として **Fig. 4-4** に示す．反応時間の増加に伴い， x は増加した．また，同一反応時間で反応率を比較すると，グラフト率が 33～51% の範囲ではグラフト率の増加に伴い， x は低下した．一方，グラフト率が 51 と 60% では差はほとんどなかった．

4.3.2 TMHDA 導入部位の膜厚方向分布

CMS-TMHDA (60, 0.7) および CMS-TMHDA (60, 4.5) 膜について，膜厚方向の臭素元素の分布を **Fig. 4-5** に示す．両膜とも臭素は膜表面付近に存在し， x が 0.7 および 4.5 のとき，ピークの半値に対応する厚みは，それぞれ左右平均 4.0 および 8.5 μm であった．臭素は，陰イオン交換基，ここでは TMHDA と反応した CMS グラフト鎖部位に吸着することから，TMHDA による架橋構造が膜表面付近に形成されていると見なせる．

4.3.3 CMS-TMHDA (dg, x) -TMA 膜の膜抵抗

現行の陰イオン交換膜 Selemion[®]ASA の膜抵抗が 2.0～2.5 Ωcm^2 である．本研究で作製する陰イオン交換膜の膜抵抗は 2.5 Ωcm^2 以下であることが望まれる． dg 33～60% の CMS-TMHDA (dg, x) 膜をトリメチルアミンと反応させて得られる CMS-TMHDA (dg, x) -TMA 膜の膜抵抗と x との関係を **Fig. 4-6** に示す．

どの膜においても， x の増加に伴い膜抵抗は増加した．また，同一

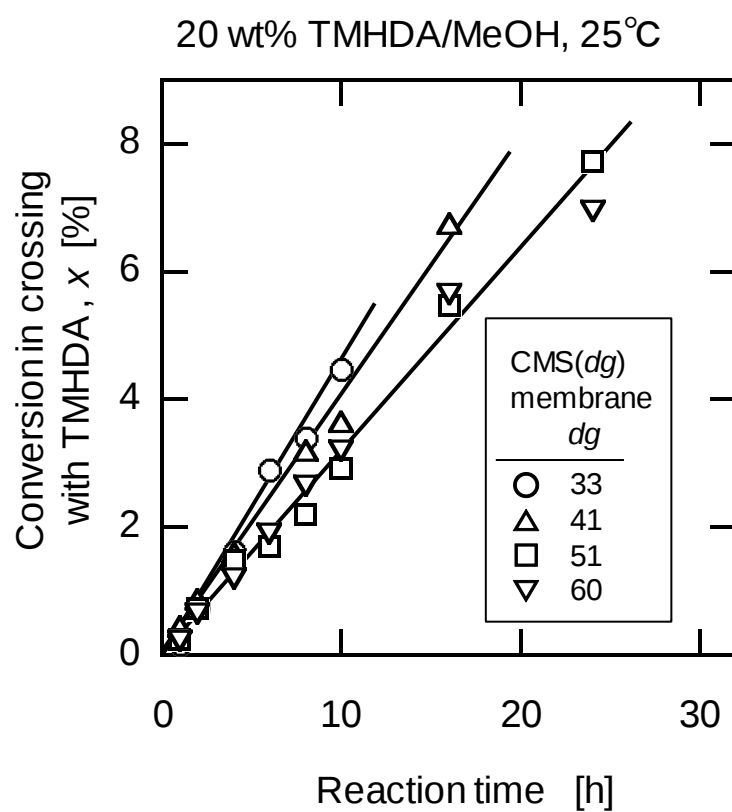


Fig. 4-4 Conversion in crosslinking with TMHDA as a function of reaction time.

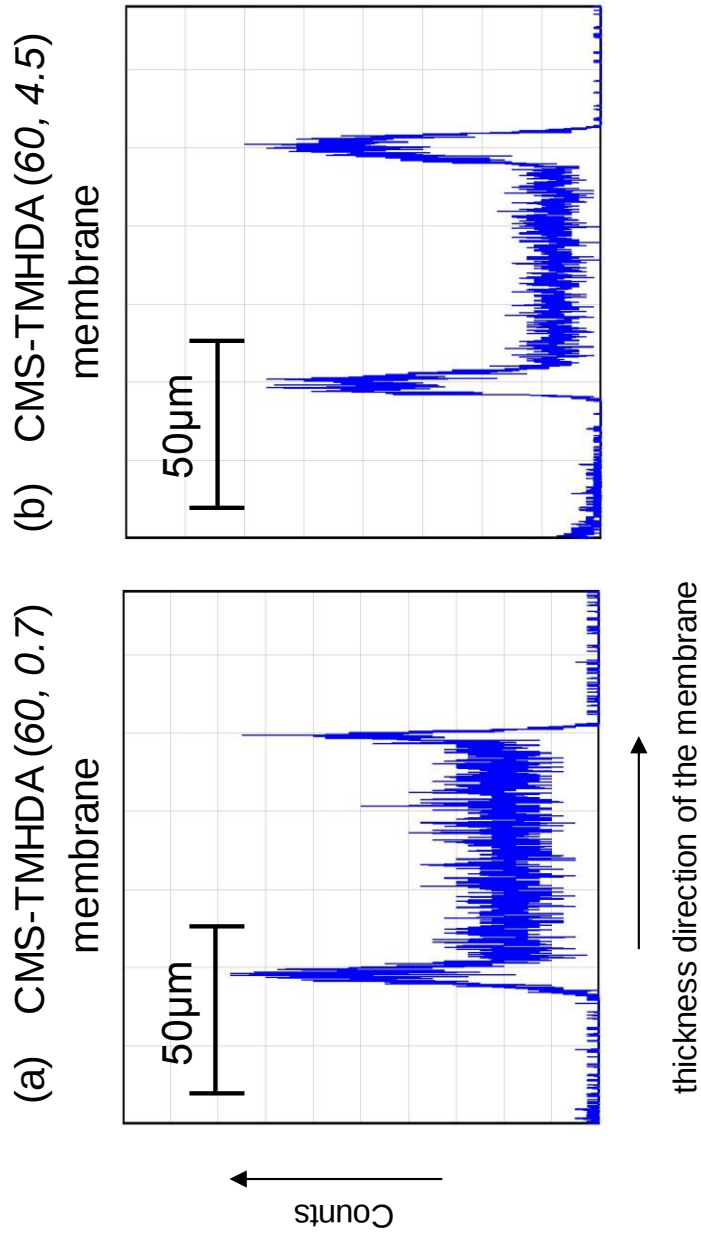


Fig. 4-5 Line profiles of Br across CMS-TMHDA (60, x) membranes by SEM-EDX

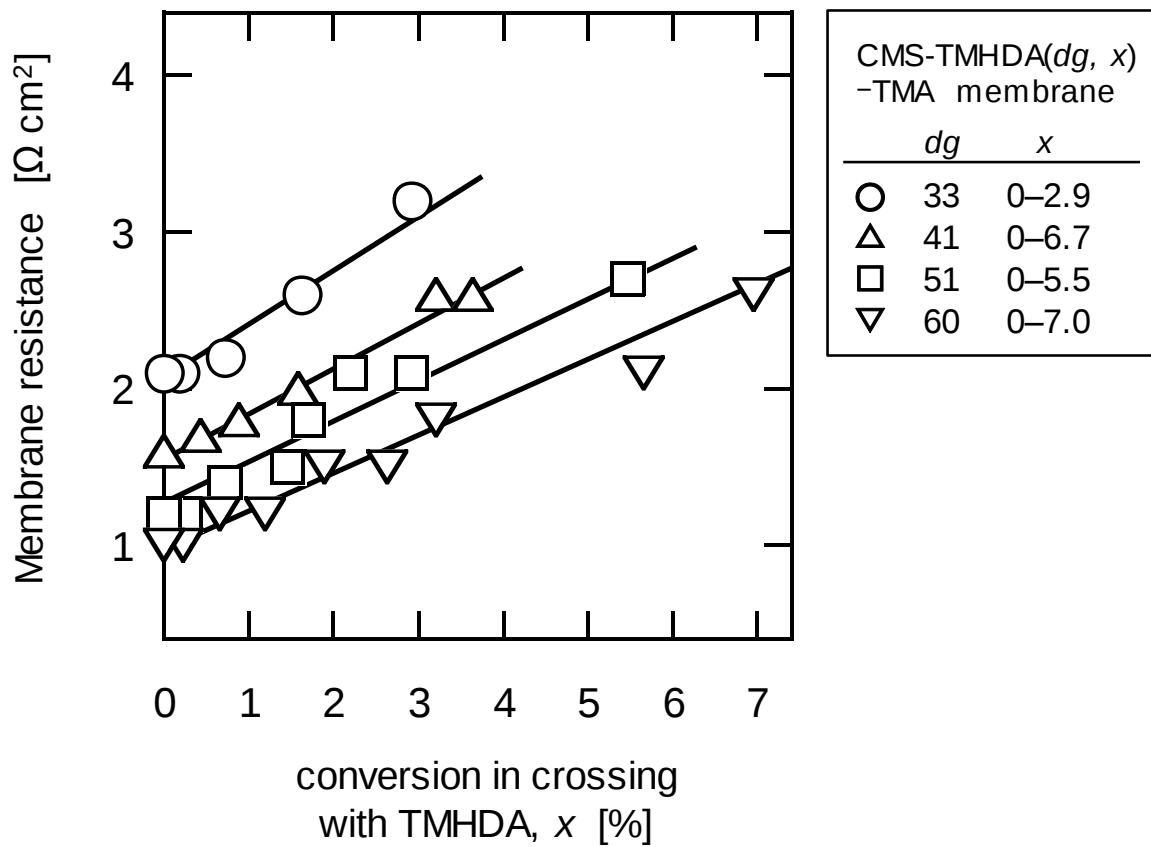


Fig. 4-6 Membrane resistance of CMS-TMHDA (dg, x)-TMA membranes as a function of conversion in crosslinking with TMHDA.

の x での膜抵抗は, dg の増加に伴って減少した. CMS (dg) 膜の dg の増加に伴い, 膜内部のイオン交換基密度が増大し, 膜抵抗が低減することが報告されている⁹⁾. したがって, 高い dg の膜ほど, TMHDA 処理を施していない条件での膜抵抗は低く, TMHDA 処理を実施しても膜抵抗の増加を軽減できると考えられる.

4.3.4 CMS-TMHDA (dg, x) -TMA 膜の電気透析性能

現行の陰イオン交換膜 Selemion®ASA の $T_{Cl}^{SO_4}$ が 0.02 [-] である. 本研究で作製する陰イオン交換膜の $T_{Cl}^{SO_4}$ は 0.02 [-] 以下であることが望まれる. 本研究で作製した陰イオン交換膜と現行の陽イオン交換膜 Selemion®CSO とを組み合わせ、モデル海水の電気透析によって得られる $T_{Cl}^{SO_4}$ と膜抵抗との関係を **Fig. 4-7** に示す.

CMS-TMHDA (dg, x) -TMA 膜においても, 膜抵抗の増加とともに $T_{Cl}^{SO_4}$ は減少した. また, 同一膜抵抗における $T_{Cl}^{SO_4}$ は dg の増加に伴い減少した. dg が大きいほど, 同一の膜抵抗では TMHDA 処理での反応率が高いためと考えられる. dg を 50 %以上にするによって現行の陰イオン交換膜 Selemion®ASA と同程度の膜抵抗 ($2.0 \sim 2.5 \text{ } \Omega\text{cm}^2$) および $T_{Cl}^{SO_4} = 0.02$ [-] を示す膜が得られた.

dg が 50 %以上で膜抵抗が $2.0 \sim 2.5 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ であり, $T_{Cl}^{SO_4} = 0.02$ [-] を示す 4 種の CMS-TMHDA (dg, x) -TMA 膜 ($(dg, x) = (51, 2.9), (51, 5.5), (60, 5.7), (60, 7.0)$) のかん水濃度と膜抵抗との関係を **Fig. 4-8** に示す. 同図中の実線は, 同一の装置, 同一の操作条件で得られる Selemion®ASA と CSO の組合せを使った濃縮性能およびエネルギーコストが同程度であると算出される膜抵抗とかん水濃度との関係¹⁶⁾を表す. この実線よりも上方にあるプロットは現行膜の組合せよりも低抵抗での高濃度濃縮を達成していることを

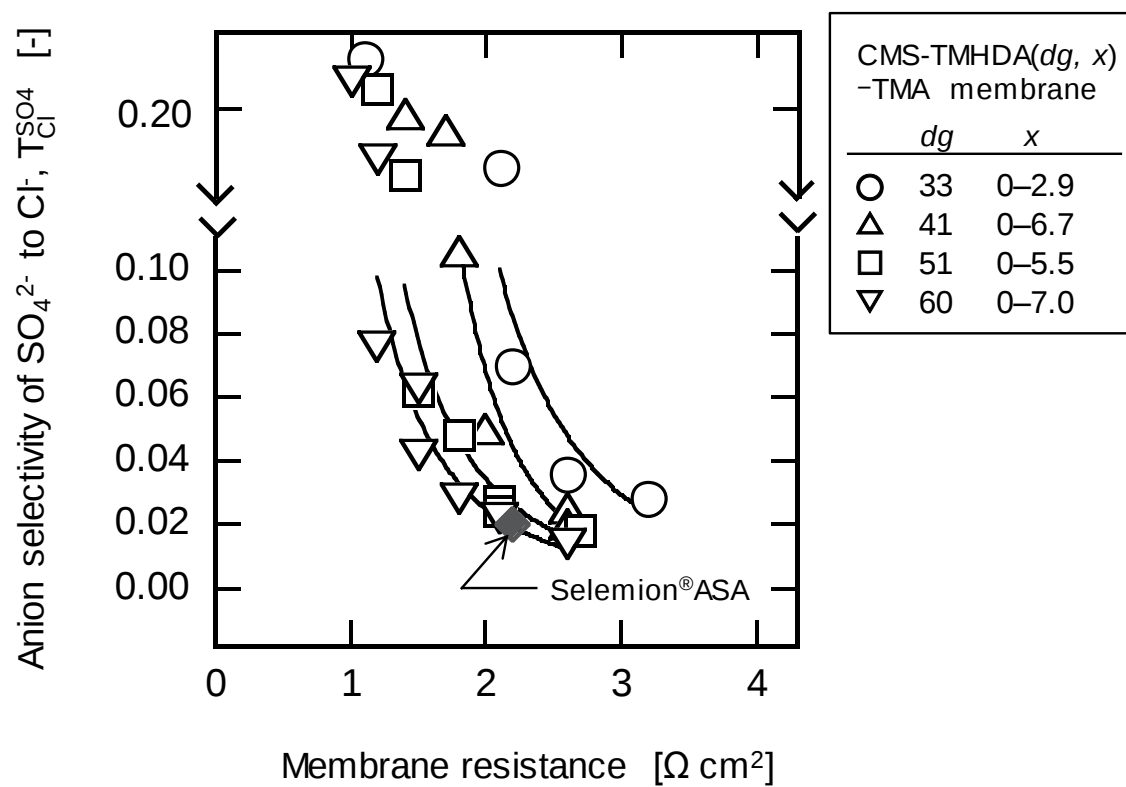


Fig. 4-7 Anion selectivity of SO_4^{2-} to Cl^- as a function of membrane resistance of CMS-TMHDA (dg, x)-TMA membranes.

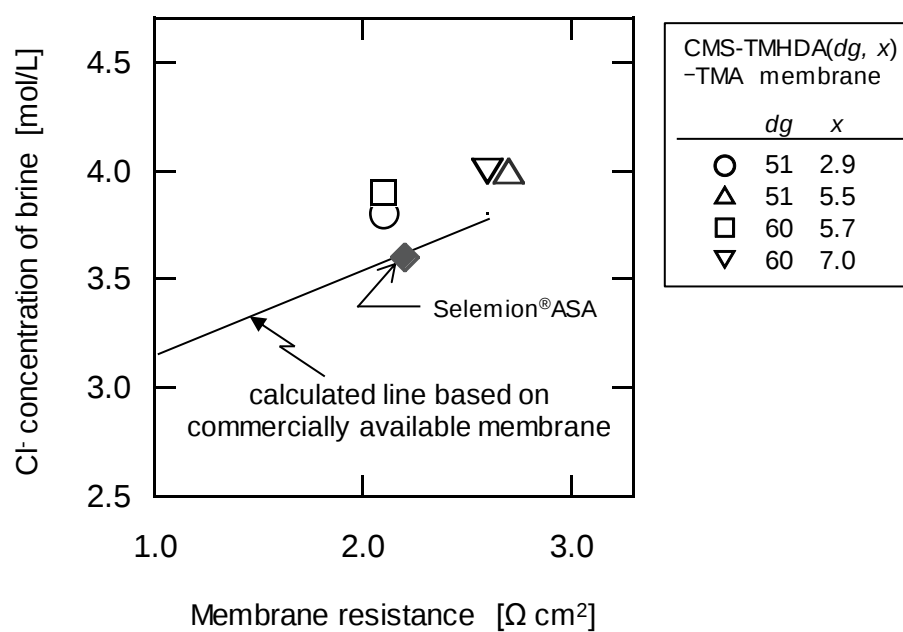


Fig. 4-8 Chloride concentration of brine vs. membrane resistance of CMS-TMHDA (*dg*, *x*)-TMA membranes.

示す．4 種類の陰イオン交換膜は，現行膜 Selemion[®]ASA よりも優れていて，同一の膜抵抗でかん水濃度は 5～10 %高かった．

4.4 結言

電子線前照射グラフト重合法を適用して，UHMWPE フィルムに，CMS をグラフト重合し，その後，TMHDA を使って架橋処理を施した．その後，トリメチルアミンとの反応によって，陰イオン交換膜を作製した．得られた膜の電気透析性能を調べ，次の結論を得た．

(1) TMHDA 導入部位の膜厚方向分布を測定した結果，TMHDA による架橋構造が膜表面付近に形成されていることがわかった．

(2) CMS (dg) 膜の dg を 50%以上とすることで，現行の陰イオン交換膜 Selemion[®]ASA と同程度の膜抵抗 ($2.0 \sim 2.5 \text{ } \Omega\text{cm}^2$) および SO_4^{2-} 選択透過係数 $T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4} = 0.02$ を示す膜が得られた．

(3) 作製した陰イオン交換膜は，現行膜と同程度の膜抵抗および T で比べたとき，現行の陰イオン交換膜 Selemion[®]ASA よりも優れた濃縮性能を示した．例えば，陰イオン交換膜を使って得られるかん水濃度は，同一の膜抵抗で比べたとき，Selemion[®]ASA のそれより 5～10%高かった．

第 4 章の引用文献

- 1) M. Murakami and S. Fujiwara, Present and Future Aspect of Salt-Manufacturing by Ion-Exchange Membrane Method, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **34**, 49-58 (1980) (Japanese)
- 2) T. Fujita, Current and Challenges of Salt Production Technology, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 15-20 (2009) (Japanese)
- 3) T. Hashimoto and M. Murakami, History of Research and Development for Improving Productivity of Salt under the Salt Monopoly System, *Proc. 8th World Salt Symposium, vol. II*, 1097-1102 (2000)
- 4) K. Miyoshi, T. Miyazawa, N. Sato, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani and N. Yoshikawa, Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (I) Selection of Trunk Polymeric Films, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 167-174 (2009) (Japanese)
- 5) T. Miyazawa, Y. Asari, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani and N. Yoshikawa, Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (II) Graft Polymerization of Vinyl Benzyltrimethylammonium Chloride and Sodium Styrenesulfonate onto Nylon-6 Film, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 175-183 (2009) (Japanese)
- 6) Y. Asari, T. Miyazawa, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani and N. Yoshikawa, Development of Novel Ion-Exchange

Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (III) Co-Graft Polymerization of Glycidyl Methacrylate and Divinylbenzene onto High-Density Polyethylene Film, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 387-394 (2009) (Japanese)

7) T. Miyazawa, Y. Asari, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani, N. Yoshikawa, R. Motokawa, and S. Koizumi, Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (IV) Polymeric Structures of Cation-Exchange Membranes Based on Nylon-6 Film, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **64**, 360-365 (2010) (Japanese)

8) T. Nagatani, T. Sasaki and K. Saito, "Production of Polyethylene-Based Ion-Exchange Membranes for Electrodialysis of Seawater Using Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (I) Cation-Exchange Membranes", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **71**, 300-307 (2017) (Japanese)

9) T. Nagatani, T. Sasaki and K. Saito, "Production of Polyethylene-Based Ion-Exchange Membranes for Electrodialysis of Seawater Using Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (II) Anion-Exchange Membranes", submitted to *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **72**, 96-103 (2018) (Japanese)

10) T. Sata, "Studies on Permselectivity between Ions with same Sign through Ion Exchange Membranes in Electrodialysis", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **52**, 125-137 (1998) (Japanese)

11) T. Sata, T. Teshima and T. Yamaguchi, "Permselectivity

between Two Anions in Anion Exchange Membranes Crosslinked with Various Diamines in Electrodialysis", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **34**, 1475-1482 (1996)

12) T.Sata, T.Yamagichi, K. Kawamura and K. Matsusaki, "Transport Numbers of Various Anions Relative to Chloride Ions in Modified Anion-Exchange Membranes During Electrodialysis", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 457-462 (1997)

13) T. Sata, T. Teshima and K. Matsusaki, "Preparation and Properties of Composite Membranes Composed of Anion-Exchange Membrane and Polypyrrole", *J. Phys. Chem.*, **100**, 16633-16640 (1996)

14) 特開 2012-201693, "一価陰イオン選択透過性製塩用陰イオン交換膜及びその製造方法", 永谷 剛, 加留部 智彦

15) N. Yoshikawa, Simulation of the Effect of Developing the High Performance Ion-Exchange Membrane on Reducing Cost in Ion-Exchange Membrane Salt Manufacturing Process, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **59**, 273-281 (2005) (Japanese)

第 5 章 電子線グラフト重合法によるポリエチレン基材製塩用イオン交換膜の作製 -架橋を導入した陽イオン交換膜-

5.1 緒言

日本では、海水を原料としたイオン交換膜製塩法によって製塩がおこなわれている¹⁻³⁾。イオン交換膜製塩法に用いられるイオン交換膜は、旭化成工業株式会社、旭硝子株式会社、徳山曹達株式会社の 3 社によって開発が進められてきた。製塩用イオン交換膜のイオン交換膜の基本的な構造は膜メーカー間で大きな違いはない。熱重合によるスチレン-ジビニルベンゼン系の 3 次元架橋構造をもち、補強布を用いて強度を維持している。一般的に、陽イオン交換膜および陰イオン交換膜のイオン交換基は、それぞれスルホン基および 4 級アンモニウム基である^{4,5)}。熱重合法によって製造される製塩用イオン交換膜は、すでに開発から 50 年以上が経過している。その間に、さまざまな改良が加えられ、イオン交換膜の性能は向上してきたが、更なる性能向上は困難な状況にある。

そこで筆者らは、次世代のイオン交換膜の製造法として、電子線グラフト重合法に着目し⁶⁻⁹⁾、超高分子量ポリエチレンフィルム

(UHMWPE) を基材として用いる製塩用イオン交換膜の作製法を開発した。筆者らの開発した陽イオン交換膜¹⁰⁾は、膜抵抗を市販膜と同一の値で比較したとき、かん水濃度は最大で 20 % 高い値を示し、引張強度は約 2 倍の値を示した。また、陰イオン交換膜¹¹⁾は、膜抵抗を市販膜と同一の値としたとき、かん水濃度は最大で 10 % 高い値を示し、引張強度は約 2 倍の値を示した。

従来の製塩用の陽イオン交換膜は 10 年以上使用されるため、筆者らの開発した膜にも濃縮性能や機械的強度の長期安定性が求められ

る．そのために，イオン交換基をもつ高分子構造に架橋を施して，膨潤の経時変化を抑制することが対策の一つである．そこで，本研究では，電子線グラフト重合法を適用した陽イオン交換膜の作製に架橋剤としてクロロメチルスチレン（CMS）を用いる方法を提案する．CMSはクロロメチル基をもち，スルホン化時に Friedel – Crafts アルキル化反応によって架橋構造を形成することが報告されている¹²⁾．

電子線グラフト重合法を用いて作製する陽イオン交換膜において期待できる架橋の効果を **Fig. 5-1** に示す．電子線グラフト重合においてグラフト鎖は基材高分子の結晶部表面からアモルファス部に向かって形成されていると考えられる⁸⁾．陽イオン交換膜を長期間使用した場合，グラフト鎖の伸張およびそれに伴う基材高分子のアモルファス部の体積増大が予測される．本研究の目的は，電子線グラフト重合によって作製する陽イオン交換膜に架橋構造を形成し，濃縮性能や機械的強度の長期安定性を付与できることを実証することである．

5.2 実験

5.2.1 基材と試薬

グラフト重合の基材として，作新工業(株)製の UHMWPE（厚さ 60 μm ）を用いた．スチレン（St），キシレン，クロロスルホン酸，およびジクロロエタンは和光純薬工業(株)から購入した．CMS は AGC セイメケミカル(株)から購入した．なお，St および CMS に含有する重合禁止剤を，活性アルミナ（和光純薬工業(株)製）と混合し，攪拌することで吸着除去した後，グラフト重合に用いた．比較に用いる現行の製塩用イオン交換膜として，陽イオン交換膜 Selemion®CSO および陰イオン交換膜 Selemion®ASA を AGC エンジニアリング(株)から購入した．

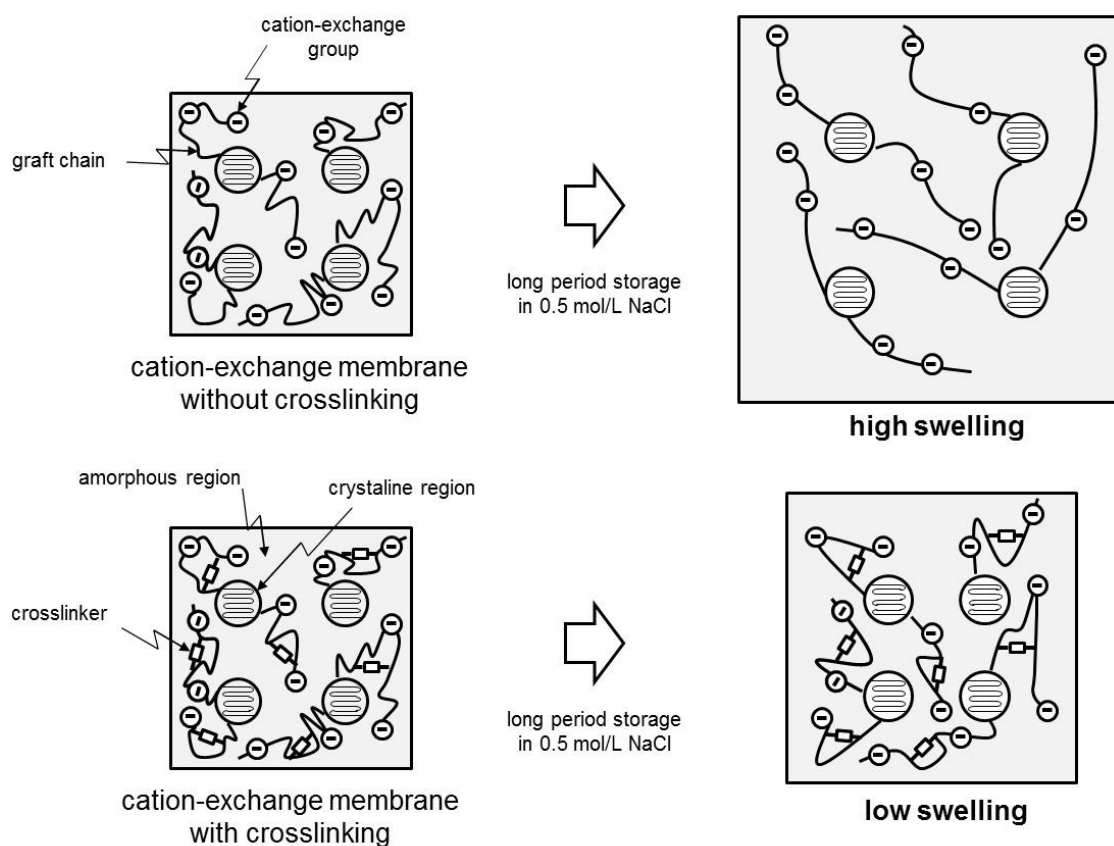


Fig. 5-1 Alleviating the change of cation exchange membrane structure in long period introduced cross linker

5.2.2 架橋を導入した陽イオン交換基の作製

電子線グラフト重合法を適用した陽イオン交換膜の作製経路を **Fig. 5-2** に示す．作製経路は次の 3 工程からなる．(1) 電子線の照射，(2) グラフト重合，および (3) 陽イオン交換基の導入．それぞれの工程での反応条件を **Table 5-1** にまとめた．以下，3 工程を詳述する．

(1) 電子線の照射：基材フィルムに窒素雰囲気，室温で電子線を照射した．フィルムの厚さ方向にラジカル発生量の差が出ないように照射電圧を 200 keV に設定した．また，線量は 60 kGy とした．

(2) グラフト重合：照射フィルムを St と CMS の混合モノマー液（以後 St+CMS と略記）をキシレン溶液に溶かしたに浸した．モノマー中における CMS の添加率 y は 6.3 ～ 16.7 wt% の範囲とした．St+CMS 濃度は 35 wt% とした．重合温度は 30℃ とした．グラフト率 dg を式 (1) から算出した．

グラフト率， dg [%]

$$\begin{aligned} &= 100 \text{ (グラフト鎖の重量) } / \text{(UHMWPE フィルムの重量)} \\ &= 100 (W_1 - W_0) / W_0 \end{aligned} \quad (1)$$

ここで， W_0 および W_1 は，それぞれ UHMWPE フィルムおよびグラフト重合後のフィルムの重量である．CMS を y wt% 含有するモノマーを使ってグラフト重合によって作製し得られた膜を CMS-St (y, dg) グラフト膜と呼ぶ．

(3) 陽イオン交換基の導入：St-CMS (y, dg) グラフト膜を 5% クロロスルホン酸ジクロロエタン溶液に室温で 24 h 浸漬し，スルホン

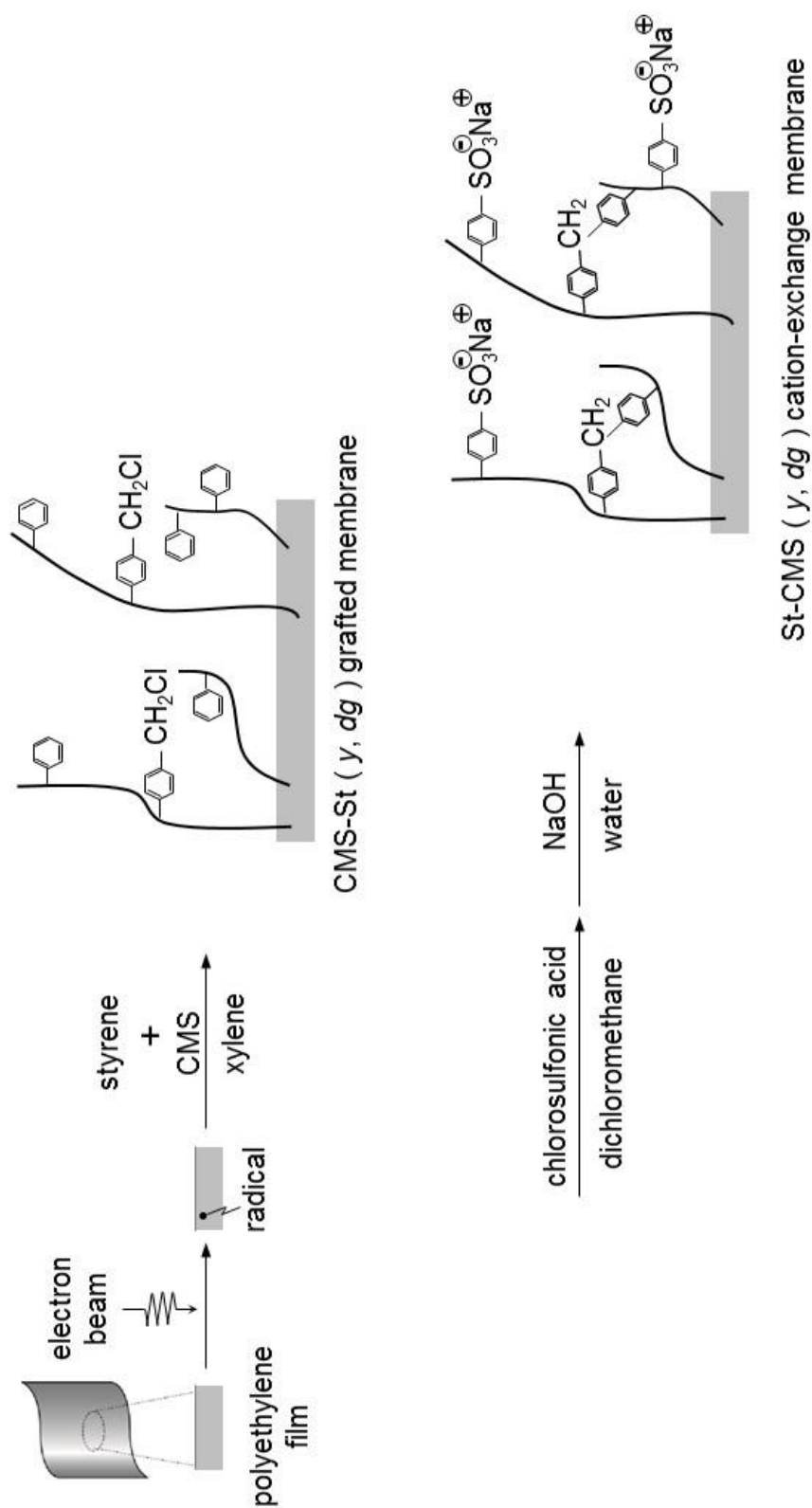


Fig. 5-2 Preparation scheme of cation-exchange membrane by electron-beam-induced graft polymerization and subsequent two-step modifications.

Table 5-1 Preparation conditions of cation-exchange membrane

(1) Electron-beam irradiation	200 keV 60kGy N ₂ atmosphere room temperature
(2) Graft polymerization of CMS	35 wt% St+CMS / xylene (6.3 - 16.7 wt% CMS / xylene)
(3) Introduction of sulfonic acid group	5 wt% chlorosulfonic acid / EDC room temperature 24 h

St; styrene, CMS; chloromethylstyrene, Xy; xylene, EDC; dichloromethane

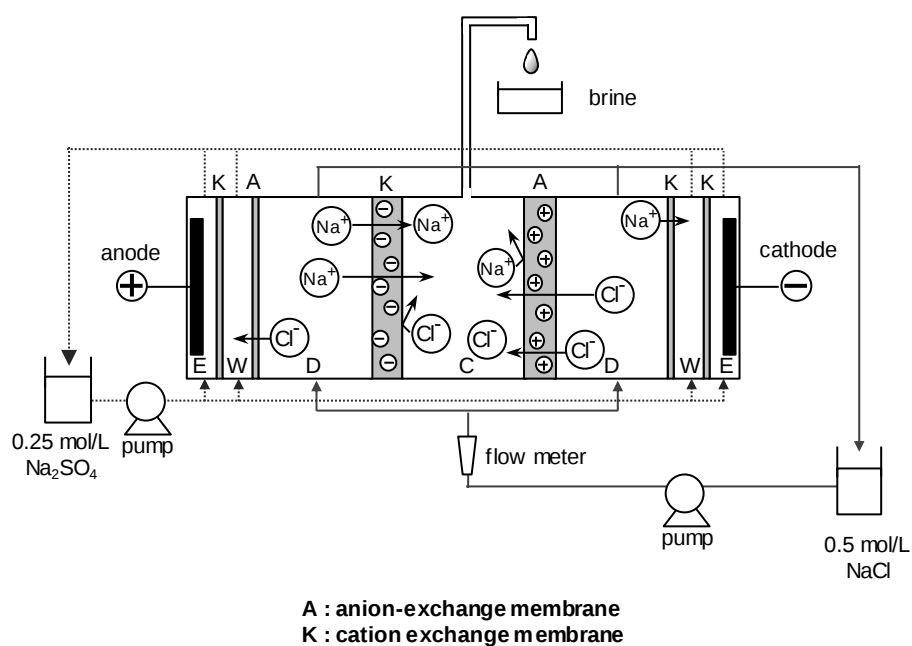
基を導入した．その後，1 mol/L NaOH 水溶液に 40℃で 48 h 浸漬した．スルホン基の導入によって得られた陽イオン交換膜は 0.5 mol/L NaCl 水溶液に 25℃で暗室に保管した．得られた陽イオン交換膜を CMS-St (*y, dg*) 陽イオン交換膜と呼ぶ．

5.2.3 陽イオン交換膜の物性評価

陽イオン交換膜のイオン交換容量，含水率，および引張強度の測定は既報¹⁰⁾に従った．陽イオン交換膜の作製から 1 日および 150 日経過後に測定を実施した．陽イオン交換膜の膜抵抗の評価は既報¹⁰⁾に従い，1 週間経過ごとに測定した．

5.2.4 陽イオン交換膜の電気透析性能の評価

陽イオン交換膜の電気透析性能の評価に使用した電気透析槽を **Fig. 5-3** に示す．この装置は濃縮室，脱塩室および極室から構成されている．対膜として製塩用陰イオン交換膜 Selemion® ASA を使用した．透析時の有効膜面積は 8.0 cm² (2.0 × 4.0 cm) である．脱塩室および極室には，それぞれ 0.5 mol/L NaCl 水溶液および 0.25 mol/L Na₂SO₄ 水溶液を流速 6.0 cm/s で循環させた．予め，濃縮室を 0.5 mol/L NaCl 水溶液で満たした．電気透析によって，陽，陰イオン交換膜を介してイオンおよび水（水和水および浸透水）が濃縮室に移動し，上部から排出される．電流密度 0.03 A/cm²，25℃で電気透析を 1～4 h 実施し，濃縮室内の液が十分に置き換えられ，組成が安定化した後，濃縮液としてサンプリングした．得られたサンプル液中の Cl⁻を沈殿滴定法によって定量した．陽イオン交換膜の作製から 1 日および 150 日経過後に測定した．



	width [mm]	cross-sectional area [cm]
C : concentration chamber	1.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)
D : desalination chamber	6.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)
E : electrode chamber	6.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)
W : wash chamber	6.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)

Fig. 5-3 Salt enrichment of seawater using electrodialyzer

5.3 結果および考察

5.3.1 陽イオン交換膜のイオン交換容量，含水率，および引張強度

CMS-St (y , dg) 陽イオン交換膜の作製から 1 日および 150 日経過後のイオン交換容量と dg との関係を **Fig. 5-4** に示す．イオン交換容量は dg の増加とともに増加した．CMS-St (y , dg) 陽イオン交換膜の含水率と dg との関係を **Fig. 5-5** に示す．作製から 1 日経過後の CMS-St (y , dg) 陽イオン交換膜の含水率は dg の増加とともに増加した．また，同一 dg における含水率は， y の増加に伴い減少した．これは， y の増加に伴い，グラフト鎖中の架橋の度合いが増加し，水和に伴う膨潤が抑制されることによって，イオン交換基数あたりに保持できる水和水の数が減少するためと考えられる．どの陽イオン交換膜でも作製から 1 日経過後の含水率と比較し，150 日経過後の含水率は増加したが， y が増加するほど，含水率の増加割合は抑制された．

CMS-St (y , dg) 陽イオン交換膜の作製から 1 日および 150 日経過後の引張強度と dg との関係を **Fig. 5-6** に示す．作製から 1 日経過後の CMS-St (y , dg) 陽イオン交換膜の引張強度に dg の依存性はなかった．また，同一 dg における引張強度は， y の増加に伴い減少した．一方，どの陽イオン交換膜でも作製から 150 日経過後の引張強度は，1 日経過後の引張強度と比較して減少した．また， y が増加するほど，引張強度の減少割合は抑制された．この理由は上記の含水率の増加の抑制と同様であると推察される．架橋が付与されることによって，グラフト鎖および PE のアモルファス部の伸張が抑制され，引張強度の低下が抑制されたと予想される．現行膜 Selemion[®] CSO の引張強度が 2500 N/cm² 程度であり，本研究で架橋構造を形成させて作製した陽イオン交換膜は 150 日経過してもこの値を超えていて望ましい．

CMS-St (y , dg) cation-exchange membrane

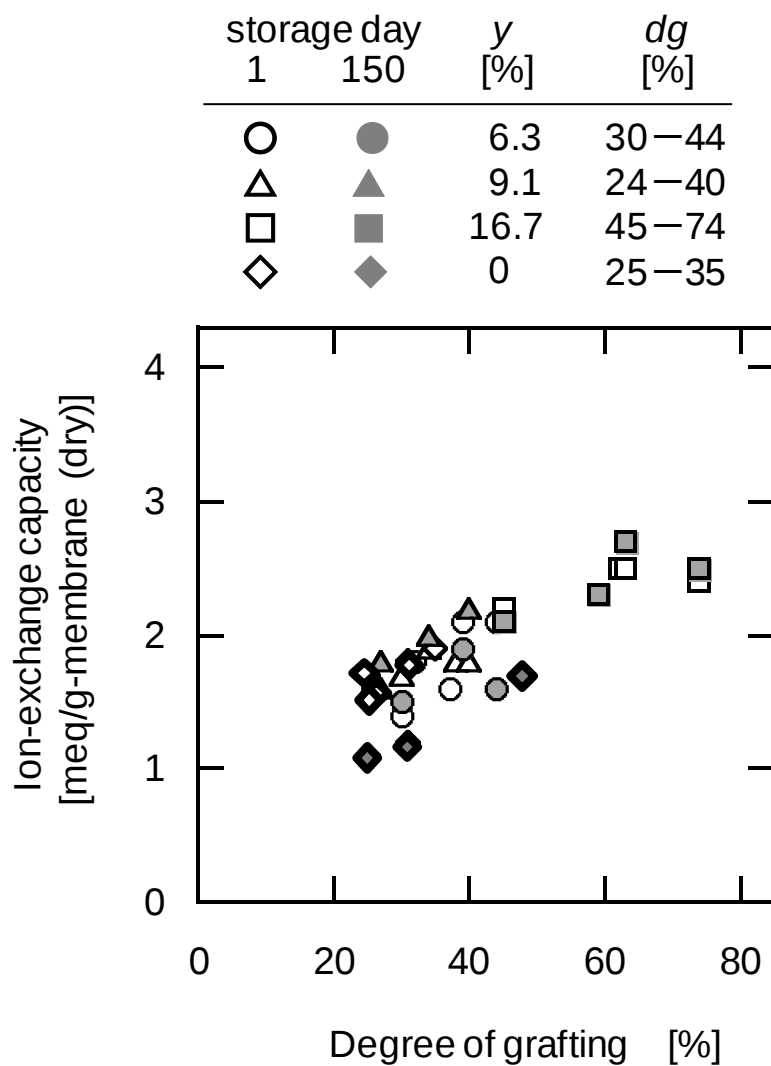


Fig. 5-4 Ion-exchange capacity as a function of degree of grafting

CMS-St (y , dg) cation-exchange membrane

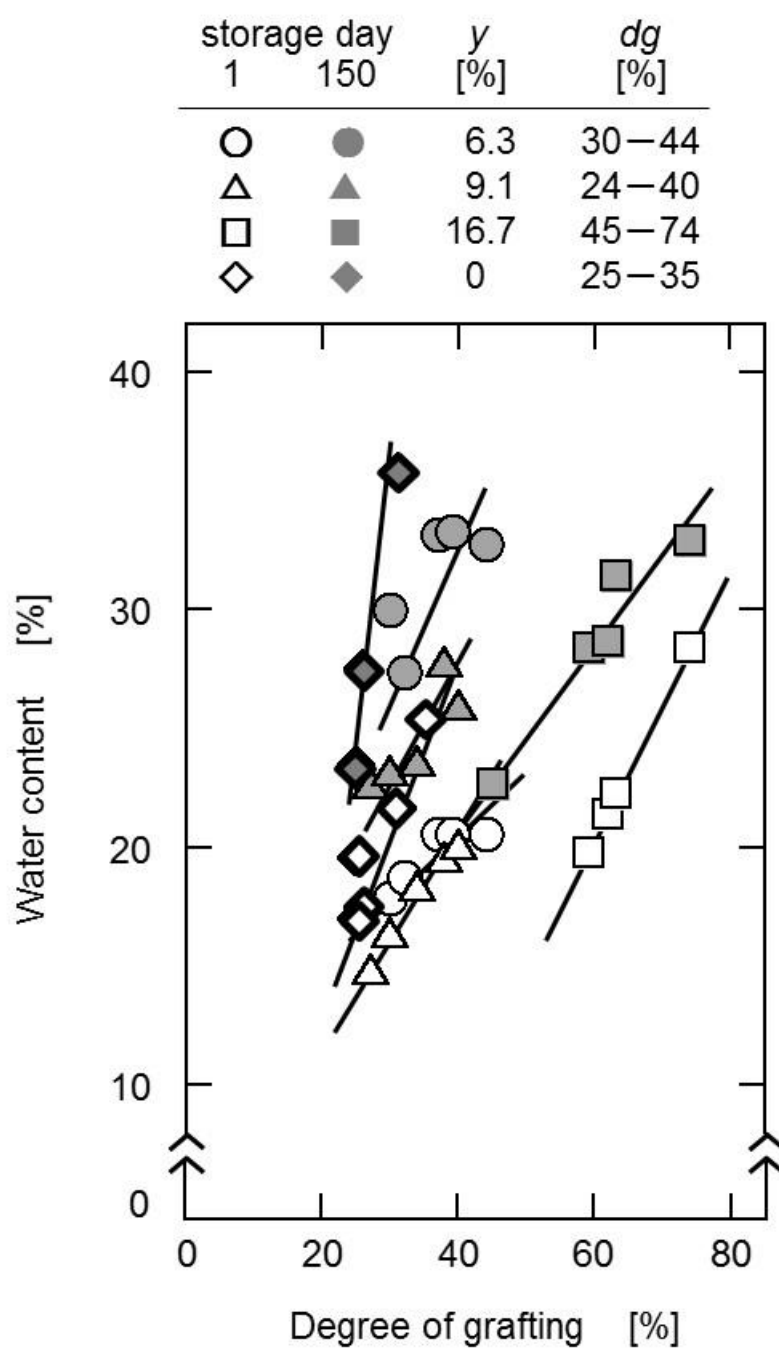


Fig. 5-5 Water content as a function of degree of grafting

CMS-St (y , dg) cation-exchange membrane

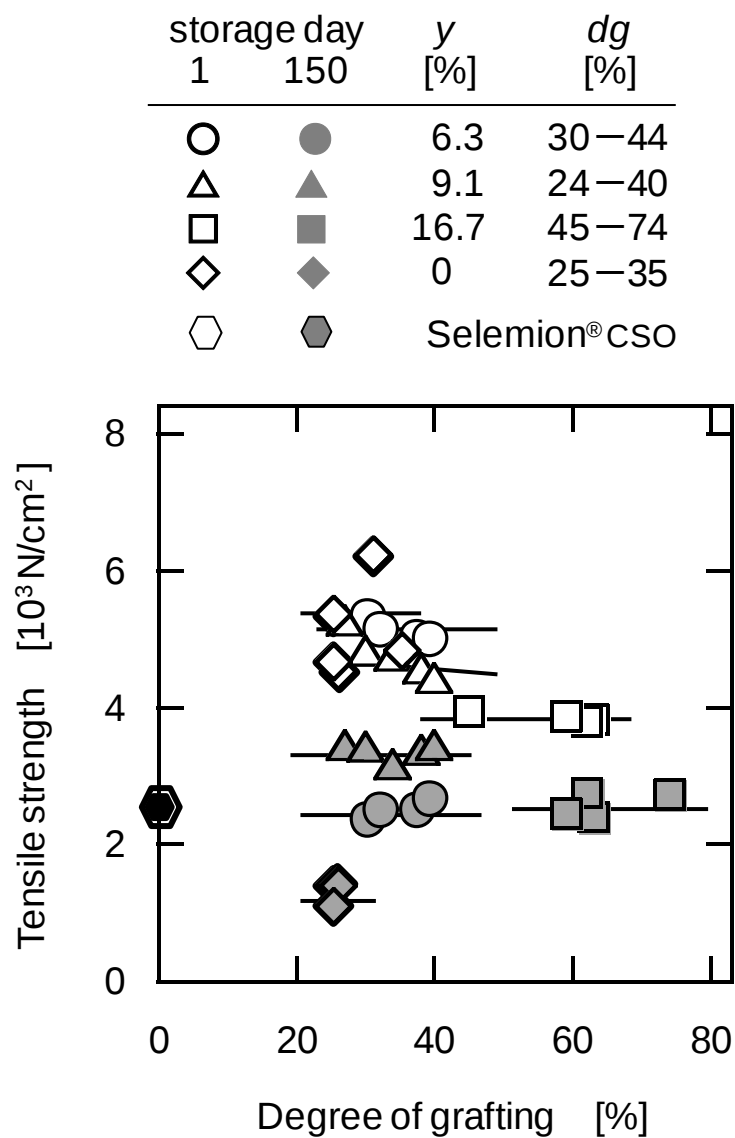


Fig. 5-6 Tensile strength as a function of degree of grafting

5.3.2 陽イオン交換膜の膜抵抗

陽イオン交換膜の作製から一定期間経過したときの膜抵抗の指標を(2)式によって定義した.

$$R(n) = R_n / R_1 \quad (2)$$

ここで, R_0 および R_n は, それぞれ作製から 1 日および n 日経過後の膜抵抗である. 長期保存での $R(n)$ の経時変化を **Fig. 5-7** に示す.

CMS-St (0, 26) 陽イオン交換膜の場合, $R(n)$ は経過時間の増大に伴い減少した. 一方, CMS-St (6.3, 32), (9.1, 30), および (16.7, 74) 陽イオン交換膜の場合, $R(n)$ は経過時間の増大に伴い減少したが, 一定期間経過後に一定値を示した. また, y が増加するほど膜抵抗が一定値に達する期間が短くなった. y の増加に伴いグラフト鎖中の架橋の度合いが増し, 長期保存時におけるグラフト鎖およびポリエチレンのアモルファス部の伸張が抑制されるためであると考えられる.

CMS-St (y , dg) 陽イオン交換膜の作製から 1 日および 150 日経過後の膜抵抗と dg との関係を **Fig. 5-8** に示す. 膜抵抗は, dg の増加とともに低下した. また, 同一 dg における膜抵抗は, y の増加にともない増加した.

5.3.3 陽イオン交換膜の濃縮性能

作製から 1 日および 150 日経過後の CMS-St (y , dg) 陽イオン交換膜と市販の陰イオン交換膜 Selemion[®] ASA とを組み合わせ、モデル海水の電気透析によって得られるかん水濃度と膜抵抗との関係を **Fig. 5-9** に示す. 同中の実線は, 同一の装置, 同一の操作条件で得られる市販膜を使った濃縮性能およびエネルギーコストが同程度である

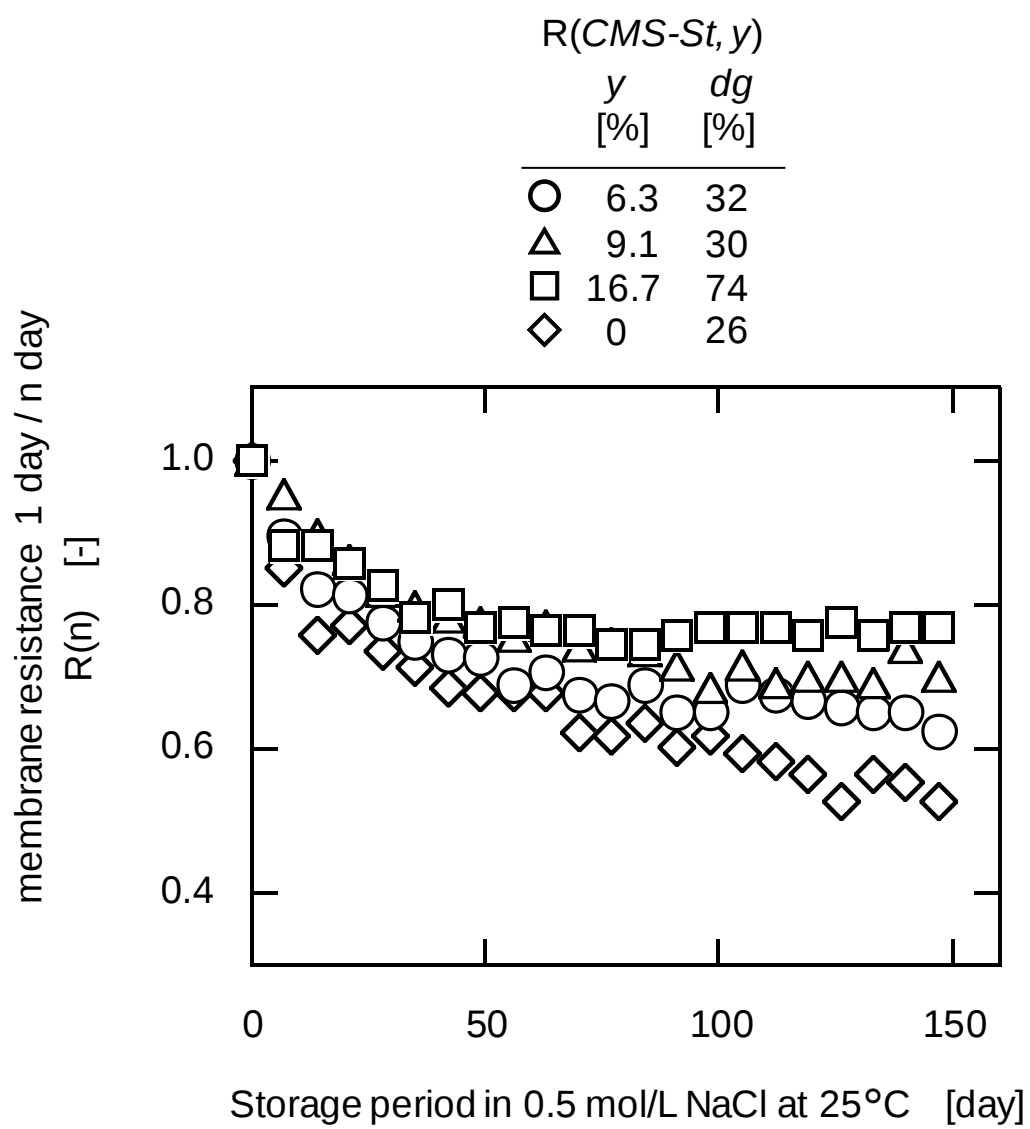


Fig. 5-7 Time course of membrane resistance

CMS-St (y , dg) cation-exchange membrane

1day	150day	y	dg
◇	◆	0	25–35
○	●	6.3	30–44
△	▲	9.1	24–40
□	■	16.7	45–74

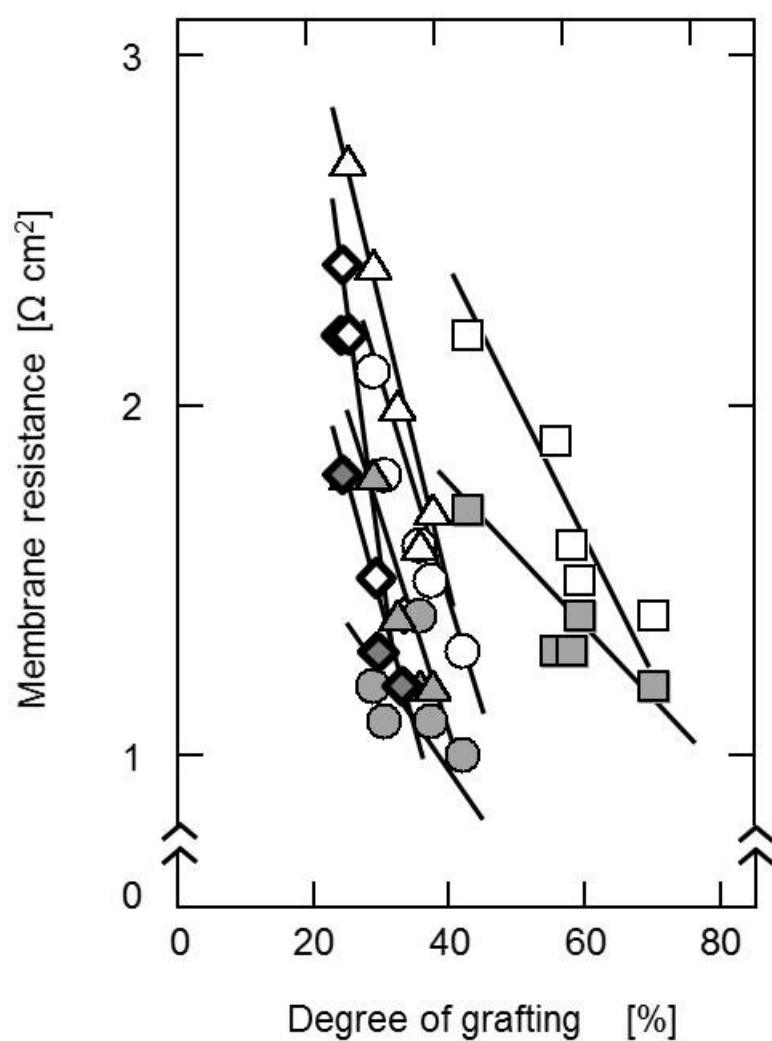


Fig. 5-8 Membrane resistance as a function of degree of grafting

CMS-St (y , dg) cation-exchange membrane

storage day		y	dg
1	150	[%]	[%]
○	●	6.3	30—44
△	▲	9.1	24—40
□	■	16.7	45—74
◇	◆	0	25—35
○	●	Selemion®CSO	

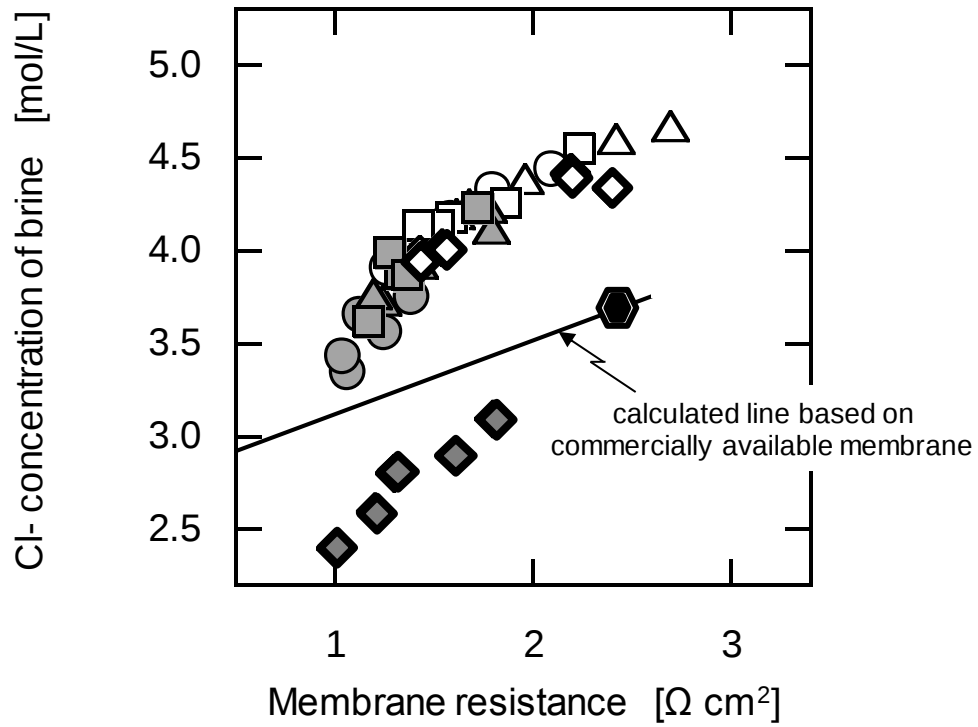


Fig. 5-9 Concentration performance

と算出される膜抵抗とかん水濃度との関係¹³⁾を表す。したがって、この実線よりも上方にあるプロットは市販膜よりも海水濃縮性能が優れていることを示す。

作製から 1 日経過後の CMS-St (y, dg) 陽イオン交換膜のすべてが市販の陽イオン交換膜 Selemion[®] CSO より海水濃縮性能に優れていた。同一の膜抵抗で比べたとき、CMS-St (y, dg) 陽イオン交換膜を使って得られる完遂濃度は Selemion[®] CSO のそれより 20 ~ 26% 高かった。一方、作製から 150 日経過後の CMS-St ($0, dg$) 陽イオン交換膜の海水濃縮性能は、市販の陽イオン交換膜 Selemion[®] CSO より劣っていて、同一の膜抵抗で比べたとき、Selemion[®] CSO のそれより 10 ~ 26% 低かった。

150 日経過後の CMS-St ($6.3, dg$), ($9.1, dg$), および ($16.7, dg$) 陽イオン交換膜の海水濃縮性能は市販の陽イオン交換膜 Selemion[®] CSO に比べて優れていて、同一の膜抵抗で比べたとき、Selemion[®] CSO のそれより 6 ~ 24% 高かった。作製から 1 日経過後の膜と比較し、海水濃縮性能は低下したが、架橋構造を形成していない膜と比較して海水濃縮性能の低下は抑制された。架橋構造の形成によって長期保存でのグラフト鎖およびポリエチレンのアモルファス部の伸張が抑制されるためである。

5.4 結言

電子線グラフト重合を適用して UHMWPE フィルムに St および CMS を共グラフト重合し、その後、スルホン化によって、陽イオン交換膜を作製した。得られた膜の物性、電気透析性能、および長期保存時の性能の変化について調べ、次の結論を得た。

(1) 作製から 1 日経過後の CMS-St (y , dg) 陽イオン交換膜の含水率は dg の増加とともに増加した。また、同一 dg における含水率は y の増加に伴い減少した。

(2) CMS-St (y , dg) 陽イオン交換膜の長期保存時の $R(n)$ は経過時間の増大に伴い減少したが、一定期間経過後に一定値を示した。また、 y が増加するほど、膜抵抗が一定値に達する期間が短くなった。

(3) 作製から 1 日経過後の CMS-St (y , dg) 陽イオン交換膜のすべてが市販の陽イオン交換膜 Selemion[®] CSO より海水濃縮性能に優れていた。150 日経過後の CMS-St (y , dg) 陽イオン交換膜の濃縮性能は市販の陽イオン交換膜 Selemion[®] CSO に比べて優れていて、同一の膜抵抗で比べたとき、Selemion[®] CSO のそれより 6～24% 高かった。作製から 1 日経過後の膜と比較し、海水濃縮特性は低下したが、架橋構造を形成していない膜と比較して海水濃縮性能の低下は抑制された。架橋構造の形成によって長期保存時でのグラフト鎖およびポリエチレンのアモルファス部の伸張が抑制されるためである。

第 5 章の引用文献

- 1) M. Murakami and S. Fujiwara, Present and Future Aspect of Salt-Manufacturing by Ion-Exchange Membrane Method, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **34**, 49-58 (1980) (Japanese)
- 2) T. Fujita, Current and Challenges of Salt Production Technology, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 15-20 (2009) (Japanese)
- 3) T. Hashimoto and M. Murakami, History of Research and Development for Improving Productivity of Salt under the Salt Monopoly System, *Proc. 8th World Salt Symposium, vol. II*, 1097-1102 (2000)
- 4) Y. Mizutani, "Structure of Ion Exchange Membranes", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **41**, 181-195 (1987) (Japanese)
- 5) K. Yoshie, "Application of an Ion Exchange Membrane for Preferential Permselectivity", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **51**, 180-187 (1997) (Japanese)
- 6) K. Miyoshi, T. Miyazawa, N. Sato, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani and N. Yoshikawa, Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (I) Selection of Trunk Polymeric Films, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 167-174 (2009) (Japanese)
- 7) T. Miyazawa, Y. Asari, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani and N. Yoshikawa, Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (II) Graft

Polymerization of Vinyl Benzyltrimethylammonium Chloride and Sodium Styrenesulfonate onto Nylon-6 Film, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 175-183 (2009) (Japanese)

8) Y. Asari, T. Miyazawa, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani and N. Yoshikawa, Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (III) Co-Graft Polymerization of Glycidyl Methacrylate and Divinylbenzene onto High-Density Polyethylene Film, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 387-394 (2009) (Japanese)

9) T. Miyazawa, Y. Asari, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani, N. Yoshikawa, R. Motokawa, and S. Koizumi, Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (IV) Polymeric Structures of Cation-Exchange Membranes Based on Nylon-6 Film, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **64**, 360-365 (2010) (Japanese)

10) T. Nagatani, T. Sasaki and K. Saito, "Production of Polyethylene-Based Ion-Exchange Membranes for Electrodialysis of Seawater Using Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (I) Cation-Exchange Membranes", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **71**, 300-307 (2017) (Japanese)

11) T. Nagatani, T. Sasaki and K. Saito, "Production of Polyethylene-Based Ion-Exchange Membranes for Electrodialysis of Seawater Using Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (II) Anion-Exchange Membranes", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*

72, 96-103 (2018) (Japanese)

12) Y. Sugaya, Japan Tokkyo Kaihou, JP2006-8993 (2006)
(Japanese)

13) N. Yoshikawa, Simulation of the Effect of Developing the
High Performance Ion-Exchange Membrane on Reducing Cost in
Ion-Exchange Membrane Salt Manufacturing Process, *Bull. Soc.
Sea Water Sci. Jpn.*, **59**, 273-281 (2005) (Japanese)

第 6 章 電子線グラフト重合法のスケールアップ技術の開発

6.1 緒言

日本では、海水を原料としたイオン交換膜製塩法によって製塩がおこなわれている¹⁻³⁾。筆者らは、イオン交換膜の製造法として、電子線グラフト重合法に着目し⁴⁻⁷⁾、超高分子量ポリエチレンフィルム

(UHMWPE) を基材として用いる製塩用イオン交換膜の作製法を開発した⁸⁻¹¹⁾。筆者らの開発したイオン交換膜は、濃縮性能や機械的強度といった点から現行のイオン交換膜よりも優れていた⁸⁻¹¹⁾。しかしながら、電気透析槽に用いられるイオン交換膜の面積は大きく (1~2 m² 以上)、これを製造可能な技術の開発が不可欠である。

電気透析槽 1 槽当たりの膜対数は 2000 対 (陽、陰イオン交換膜あわせて 4000 枚) 程度であり、このような電気透析槽は 1 工場あたり 20 基ほど稼働している。従って、製塩に用いられるイオン交換膜の枚数は 80000 枚程度となる。膜の寿命を 10 年と想定すると、1 工場あたりに必要な膜の年間生産量は 8000 枚程度と算出される。これは、電子線グラフト重合法を用いた製塩用イオン交換膜の製造法のスケールアップ技術を進める上で 1 つの目安になる¹²⁾。

我々は電子線グラフト重合法として前照射グラフト重合法を採用した⁸⁻¹¹⁾。前照射グラフト重合法とは、あらかじめ基材に電子線を照射し、炭素と水素との結合を切断してラジカルを作る。その後、ラジカルを発生させたフィルムと二重結合をもつビニルモノマーとを接触させることでグラフト重合をおこなう方法である。

一般的に前照射グラフト重合法の工業化に用いられる手法としてタンク型重合法があげられる。これは電子線照射工程とグラフト重合工程を分け、グラフト重合をタンク内にて行う方法である。バッチ式で

あるため，反応の管理，運転は容易である．我々は，1 バッチの処理量を 50 m とすることで年間生産量（8000 枚）をまかなえると想定し，タンク型重合法を採用した．

タンク型重合法を採用した場合，製塩用陽イオン交換膜の製造プロセスは（1）電子線照射工程，（2）グラフト重合工程，（3）陽イオン交換基導入工程の 3 プロセス，陰イオン交換膜の製造プロセスは（1）電子線照射工程，（2）グラフト重合工程，（3）TMHDA 処理，（4）陰イオン交換基導入工程の 4 プロセスとなる（**Fig. 6-1**）．

電子線照射工程およびグラフト重合工程は陽，陰イオン交換膜共有の装置を製作した．陽イオン交換基導入工程および陰イオン交換基導入工程（TMHDA 処理含む）はそれぞれ装置を製作した．製作した装置を用いて陽，陰イオン交換膜を製造し，実用化モデル電気透析槽（60 cm × 130 cm）を用いて長期性能評価を実施した．なお，長期性能評価は，製塩工場で実工程と同様の条件で実施した．

6.2 実 験

6.2.1 基材と試薬

グラフト重合の基材として，作新工業(株)製の UHMWPE（厚さ 50 μm）を用いた．スチレン（St），キシレン，クロロスルホン酸，ジクロロエタンは和光純薬工業(株)から購入した．CMS は AGC セイミケミカル(株)から購入した．なお，St および CMS に含有する重合禁止剤を，活性アルミナ（和光純薬工業(株)製）を使って吸着除去した後，グラフト重合に用いた．比較に用いる現行の製塩用イオン交換膜として，陽イオン交換膜 Selemion®CSO および陰イオン交換膜 Selemion®ASA を AGC エンジニアリング(株)から購入した．

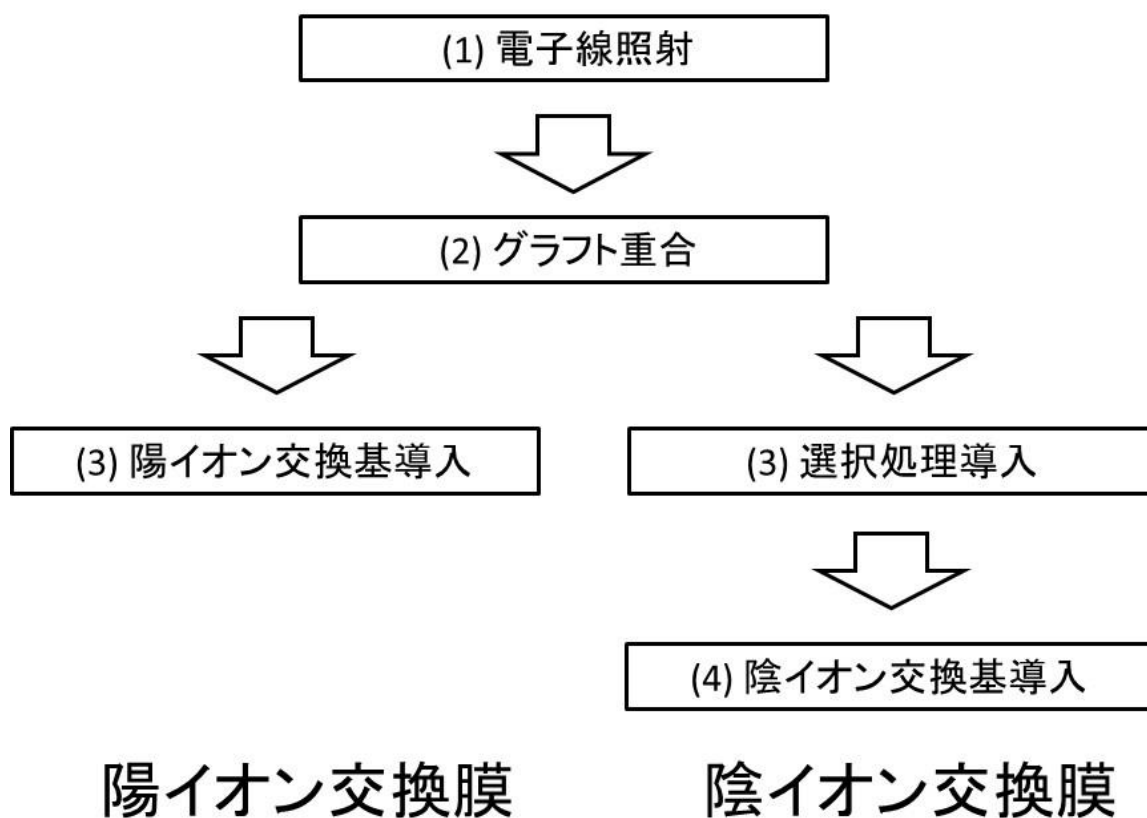


Fig. 6-1 Preparation scheme of cation- and anion-exchange membrane

6.2.2 陽イオン交換膜製造方法^{8,11)}

電子線グラフト重合法を適用した陽イオン交換膜の作製経路を **Fig. 6-2** に示す．作製経路は次の 3 工程からなる．(1) 電子線の照射，(2) グラフト重合，および (3) 陽イオン交換基の導入．それぞれの工程での反応条件を **Table 6-1** にまとめた．以下，3 工程を詳述する．

(1) 電子線の照射：基材フィルムに窒素雰囲気，室温で電子線を照射した．フィルムの厚さ方向にラジカル発生量の差が出ないように照射電圧を 200 keV に設定した．また，線量は 50 kGy とした．

(2) グラフト重合：照射フィルムをモノマー (St+CMS) /キシレン溶液に浸した．モノマー中における CMS の添加率 y は 14.3 wt% とし，反応溶液中におけるモノマー (St+CMS) 濃度は 42 wt% とした．重合温度は 50℃ とした．グラフト率 dg を式(1)から算出した．

$$\begin{aligned} & \text{グラフト率, } dg [\%] \\ &= 100 (\text{グラフト鎖の重量}) / (\text{UHMWPE フィルムの重量}) \\ &= 100 (W_1 - W_0) / W_0 \end{aligned} \quad (1)$$

ここで， W_0 および W_1 は，それぞれ UHMWPE フィルムおよびグラフト重合後のフィルムの重量である．得られた重合膜を CMS-St (14.3, dg) グラフト膜と呼ぶ．

(3) 陽イオン交換基の導入： St-CMS (14.3, dg) グラフト膜を 2% クロロスルホン酸ジクロロエタン溶液に室温で 20 h 浸漬し，スルホン基を導入した．その後，1 mol/L NaOH 水溶液に室温で 24 h 浸漬した．スルホン基の導入によって得られた陽イオン交換膜は 0.5 mol/L NaCl 水溶液に保存した．得られた陽イオン交換膜を CMS-St (14.3, dg) 陽イオン交換膜と呼ぶ．

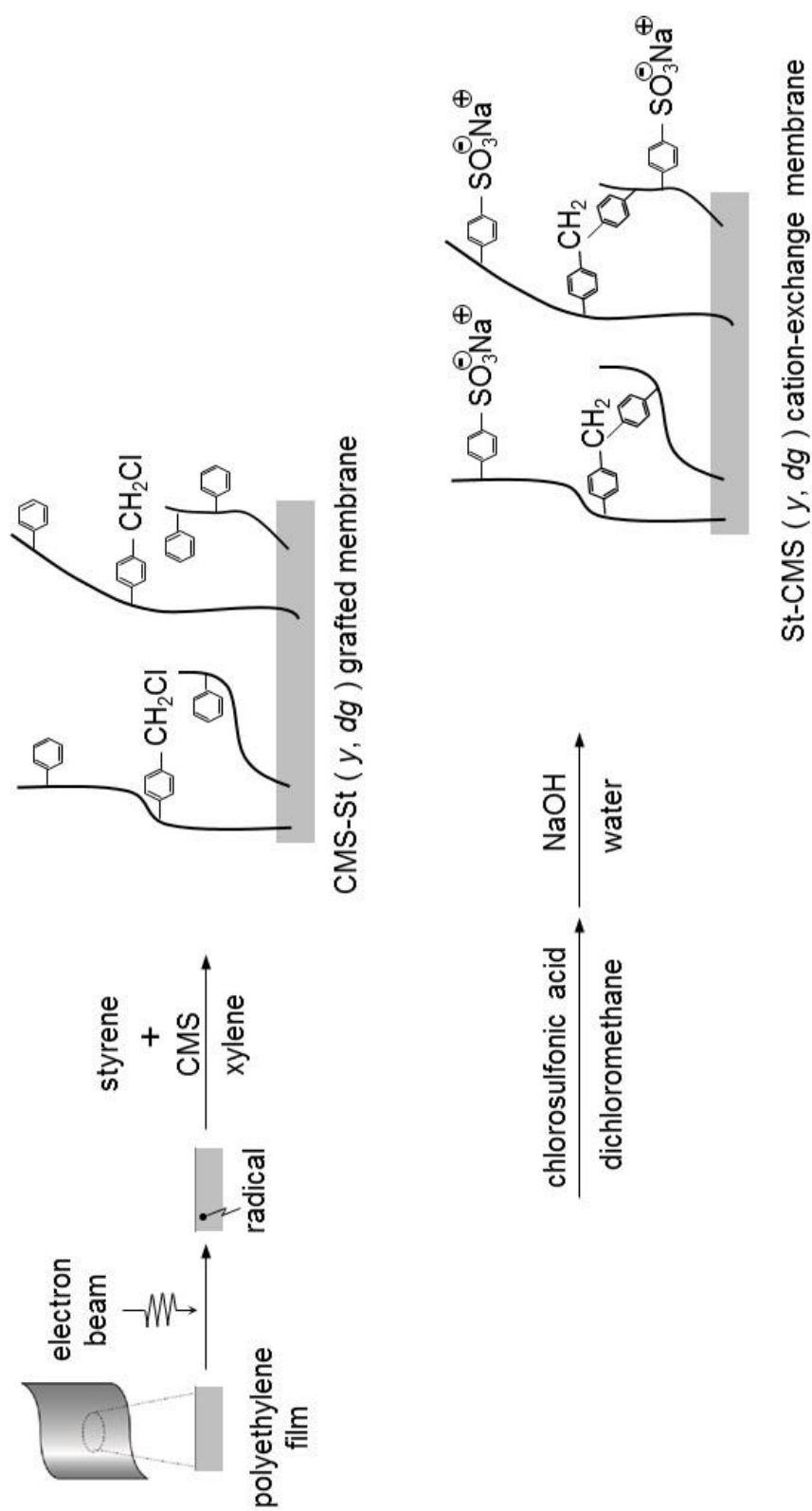


Fig. 6-2 Preparation scheme of cation-exchange membrane by electron-beam-induced graft polymerization and subsequent modifications.

Table 6-1 Preparation conditions of cation-exchange membrane through electron-beam-induced graft polymerization and two-step modifications

(1) Electron-beam irradiation	200 keV 50 kGy N ₂ atmosphere room temperature
(2) Graft polymerization of CMS	42 wt% (St + CMS) / xylene 50 °C
(4) Introduction of sulfonic acid group	2 wt% chlorosulfonic acid / ECD room temperature 20 h

St; styrene, CMS; chloromethylstyrene, EDC; dicloromethane.

6.2.3 陰イオン交換膜製造方法^{9,10)}

電子線グラフト重合法を適用した陰イオン交換膜の作製経路を **Fig. 6-3** に示す．作製経路は次の 4 工程からなる．(1) 電子線の照射，(2) グラフト重合，(3) TMHDA 処理，および (4) 陰イオン交換基の導入．それぞれの工程での反応条件を **Table 6-2** にまとめた．以下，4 工程を詳述する．

(1) 電子線の照射：基材フィルムに窒素雰囲気，室温で電子線を照射した．フィルムの厚さ方向にラジカル発生量の差が出ないように照射電圧を 200 keV に設定した．また，線量は 100 kGy とした．

(2) グラフト重合：照射フィルムを 20 wt% CMS/キシレン溶液に浸した．重合温度は 50℃とした．グラフト率 dg を式(1)から算出した．得られた膜を CMS (dg) 膜と呼ぶ．

(3) TMHDA 処理：CMS (dg) 膜を 5 wt% TMHDA メタノール溶液に室温で浸漬することによって，TMHDA 処理層を形成した．処理時間は 70 h とし，処理は室温でおこなった．得られた膜を CMS-TMHDA (dg) 膜と呼ぶ．

(4) 陰イオン交換基の導入：CMS-TMHDA (dg, x) 膜を 30 wt% トリメチルアミン水溶液に室温で 72 h 浸漬することによって，CMS-TMHDA (dg) 膜に 4 級トリメチルアンモニウム基を導入した．得られた膜を 1 mol/L HCl 水溶液に 25℃で 24 h 浸漬した後，超純水で数回洗浄し，0.5 mol/L NaCl 水溶液中に保存した．得られた陰イオン交換膜を CMS-TMHDA (dg) -TMA 陰イオン交換膜と呼ぶ．

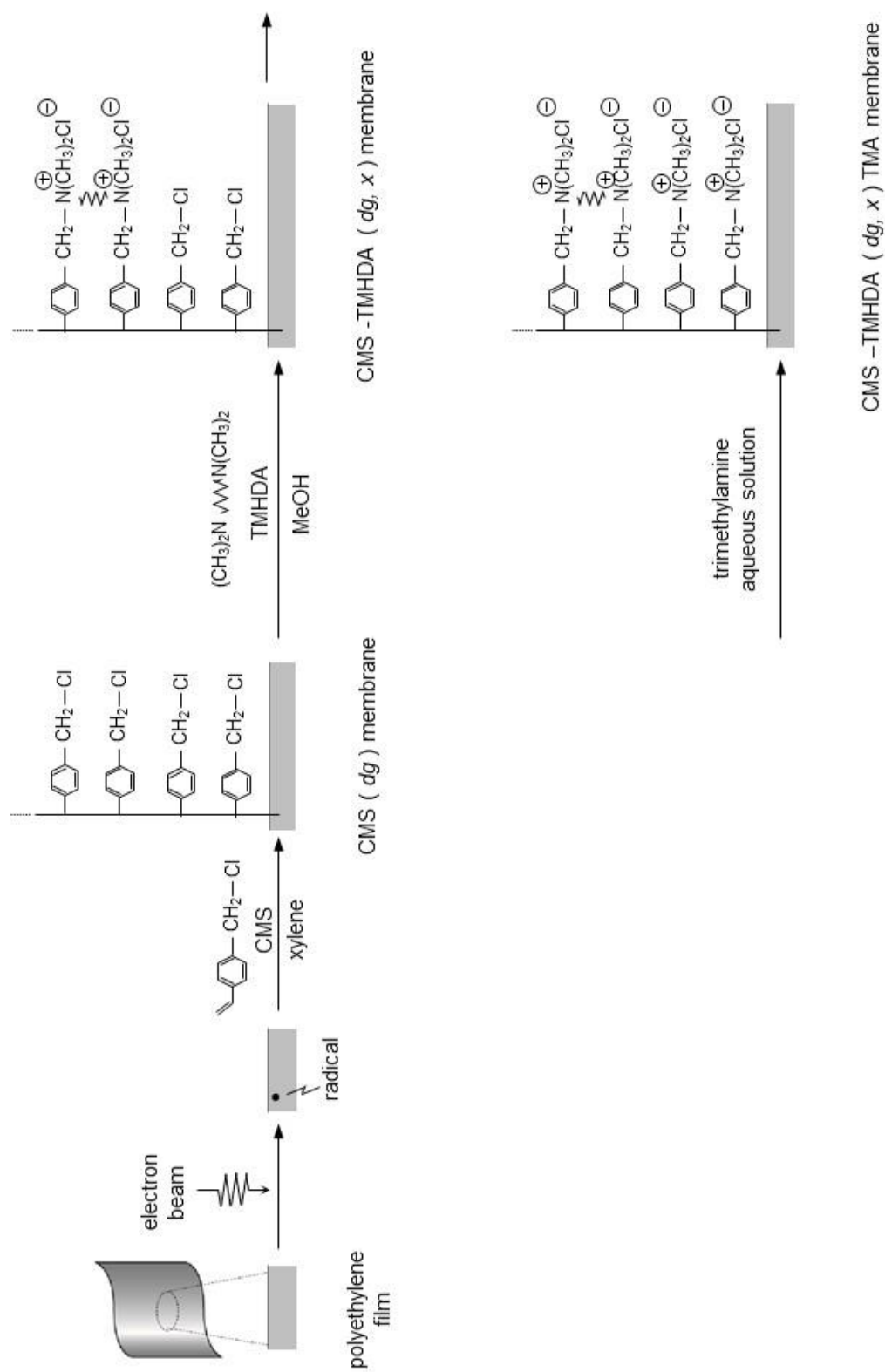


Fig. 6-3 Preparation scheme of anion-exchange membrane by electron-beam-induced graft polymerization and subsequent modifications.

Table 6-2 Preparation conditions of anion-exchange membrane through electron-beam-induced graft polymerization and two-step modifications

(1) Electron-beam irradiation	200 keV 100 kGy N ₂ atmosphere room temperature
(2) Graft polymerization of CMS	20 wt% CMS / xylene 50 °C
(3) Treatment of TMHDA	5 wt% TMHDA / methanol room temperature 70 h
(4) Introduction of trimethylammonium group	30 wt% trimethylamine aq. soln. room temperature 72 h

CMS; chloromethylstyrene, TMHDA; N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexanediamine.

6.2.4 イオン交換膜の電気抵抗の測定

0.5 mol/L NaCl 水溶液に浸漬して、Na⁺型の湿潤状態とした CMS-St (14.3, dg) 陽イオン交換膜および Cl⁻型の湿潤状態とした CMS-TMHDA (dg) -TMA 陰イオン交換膜から 4.0 × 8.0 cm のサンプルを切り出し、内径 1.50 cm の膜抵抗測定用セル（有効膜面積 1.77 cm²）に挟み、膜の両側 1 cm の位置に白金電極を置いた。インピーダンスメーター（アジレント・テクノロジー(株)製 433B）を用いて 0.5 mol/L NaCl 水溶液中の 1 kHz の交流抵抗を測定した。膜と溶液の交流抵抗の和を測定した後、膜を外し、溶液のみの交流抵抗を測定した。その差から膜のみの交流抵抗 R_m [Ω]を算出した。膜抵抗を式(4)によって定義し、算出した。

$$\text{膜抵抗 } [\Omega\text{cm}^2] = R_m \times S \quad (4)$$

ここで、 S は膜抵抗測定時の有効膜面積[cm²]である。

6.2.5 イオン交換膜の電気透析性能の評価

CMS-St (14.3, dg) 陽イオン交換膜および CMS-TMHDA (dg) -TMA 陰イオン交換膜の電気透析性能評価に使用した電気透析槽を **Fig. 6-4** に示す。この装置は濃縮室、脱塩室および極室から構成されている。透析時の有効膜面積は 8.0 cm² (2.0 × 4.0 cm) である。

6.2.5.1 CMS-St (14.3, dg) 陽イオン交換膜の評価

対膜として製塩用陰イオン交換膜 Selemion[®] ASA を使用した。脱塩室および極室には、それぞれ 0.5 mol/L NaCl 水溶液および 0.25 mol/L Na₂SO₄ 水溶液を流速 6.0 cm/s で循環させた。予め、濃縮室を

0.5 mol/L NaCl 水溶液で満たした．電気透析において，陽，陰イオン交換膜を介してイオンおよび水（水和水および浸透水）が濃縮室に移動し，上部から排出される．電流密度 0.03 A/cm^2 ， 25°C で電気透析を 1～4 h 実施し，濃縮室内の液が十分に置き換えられ，組成が安定化した後，濃縮液としてサンプリングした．得られたサンプル液中の Cl^- を沈殿滴定法によって定量した．

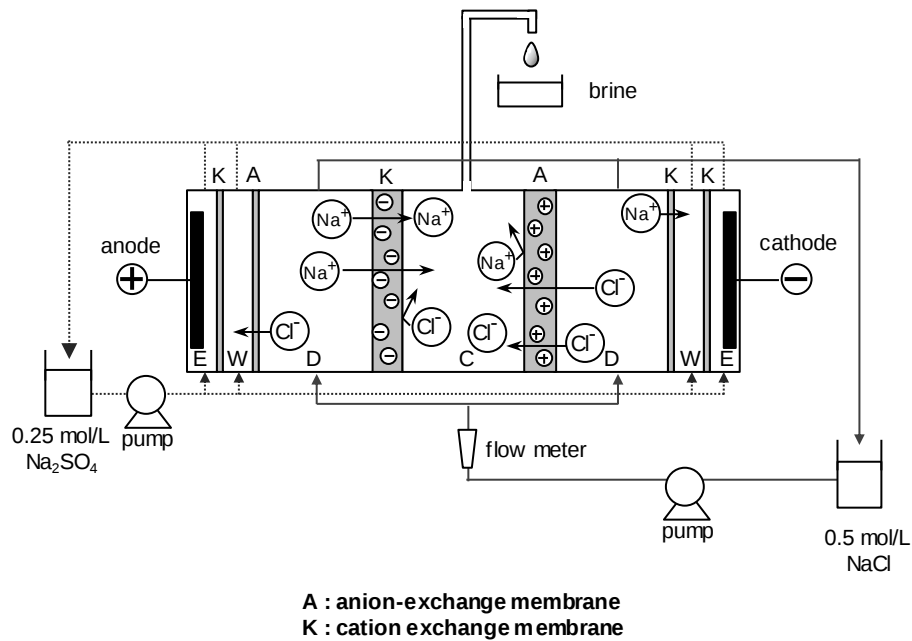
6.2.5.2 CMS-TMHDA (dg) -TMA 陰イオン交換膜の評価

対膜として製塩用陽イオン交換膜 Selemion[®] CSO を使用した．脱塩室にはモデル海水として，NaCl (0.5 mol/L) と Na_2SO_4 (0.025 mol/L) の混合水溶液を流速 6.0 cm/s で循環させた．得られたサンプル液中の Cl^- および SO_4^{2-} を，それぞれ沈殿滴定法およびイオンクロマトグラフィーによって定量した．

陰イオン交換膜における Cl^- に対する SO_4^{2-} の選択透過係数 $T_{\text{Cl}^-}^{\text{SO}_4}$ を式 (3) で定義し，算出した．

$$\begin{aligned} \text{SO}_4^{2-} \text{ 選択透過係数 } T_{\text{Cl}^-}^{\text{SO}_4} \quad [-] \\ = \left(\frac{C_{\text{SO}_4}}{C_{0,\text{SO}_4}} \right) / \left(\frac{C_{\text{Cl}}}{C_{0,\text{Cl}}} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで， C_{0,SO_4} および $C_{0,\text{Cl}}$ は，それぞれ供給液中の SO_4^{2-} および Cl^- 濃度 [mol/L]， C_{SO_4} および C_{Cl} は，それぞれ濃縮液中の SO_4^{2-} および Cl^- 濃度 [mol/L] である．



	width [mm]	cross-sectional area [cm]
C : concentration chamber	1.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)
D : desalination chamber	6.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)
E : electrode chamber	6.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)
W : wash chamber	6.5	8.0 (2.0 × 4.0 cm)

Fig. 6-4 Salt enrichment of seawater using electrodialyzer

6.3 製造装置

6.3.1 電子線照射装置

電子線照射にはロール型電子線照射装置（EC200/150/100mA）：岩崎電気（株）社製）を用いた。外観を **Fig. 6-5** に、照射の模式図を **Fig. 6-6** にそれぞれ示す。本装置は窒素雰囲気下で、基材フィルムに電子線を連続的に照射することができる。有効照射幅は最大で 1500 mm である。加速電圧は 150 ～ 200 keV の間で設定可能である。照射能力は 2000 kGy・m/min（200 kV 時）であり、これは長さ 100 m の基材に 100 kGy の電子線を照射するのに要する時間が 5 min であることを示す。

6.3.2 ハーフサイズグラフト重合装置

ハーフサイズグラフト重合装置の外観およびフローシートを **Fig. 6-7**, **Fig. 6-8** にそれぞれ示す。本装置は幅 60 cm の基材を重合することができる。

本装置は供給槽、モノマー調整槽、および重合槽からなる。重合槽には、電子線を照射した UUMWPE フィルム（幅 60 cm×長さ 100 m）をスペーサーネット（幅 60 cm×長さ 100 m）とともに巻き取り設置した。その後窒素ガスを導入し、重合槽内の酸素を除去した。

一方、供給槽からモノマー調整槽に反応溶液を供給、充填し、バイパスラインを循環させながら温浴装置に用いて反応温度まで加温した。また、同時に窒素ガスをバブリングさせることで溶液中の酸素を除去した。溶液中の酸素濃度は酸素濃度計（メトラー・トレド(株)社製 InPro6800）で測定した。溶液温度が 50℃、所定酸素濃度（6 ppb 以下）になった後、溶液を重合槽へ循環させた。所定時間経過後、反応溶液を抜き出し、アセトンを用いて系内を洗浄した。洗浄後、膜を取り出し、重合膜を得た。



Fig. 6-5 Electron beam irradiation apparatus

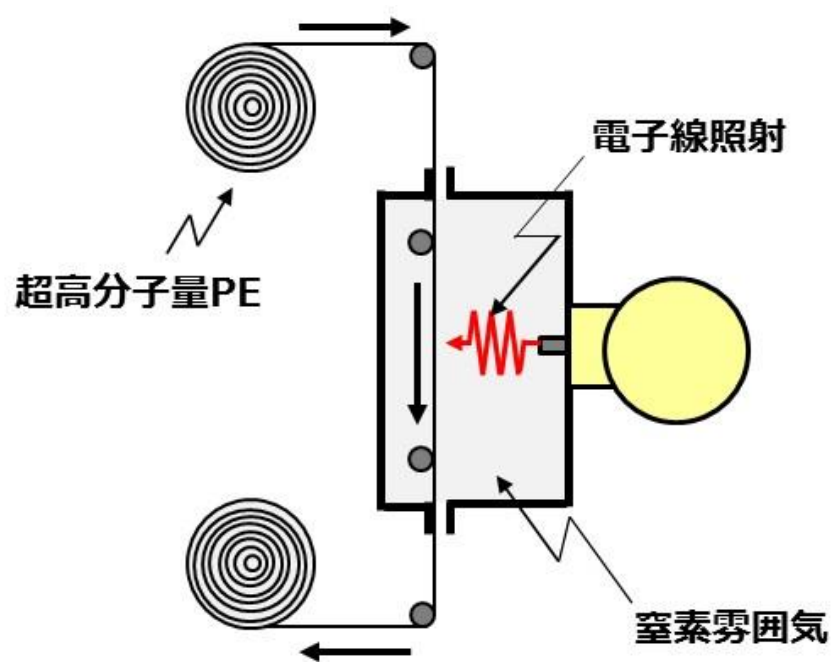


Fig. 6-6 Internal structure of electron beam irradiation apparatus



Fig. 6-7 Graft polymerization apparatus

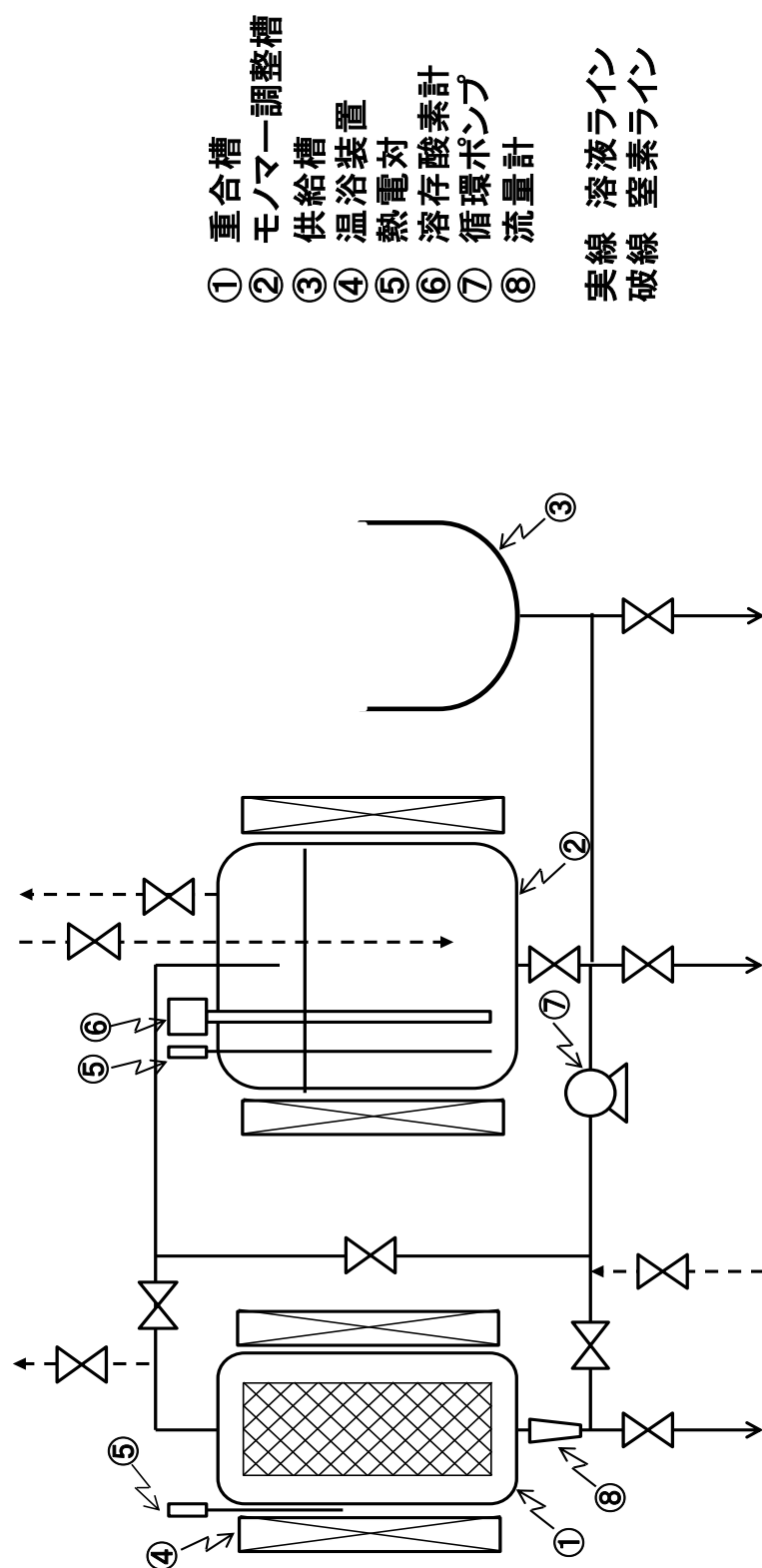


Fig. 6-8 Internal structure of graft polymerization apparatus

6.3.3 ハーフサイズ陽イオン交換基導入装置

ハーフサイズ陽イオン交換基導入装置の外観およびフローシートを **Fig. 6-9**, **Fig. 6-10** にそれぞれ示す．本装置は幅 60 cm の重合膜をスルホン化することができる．なお，陽イオン交換基導入に用いるクロロスルホン酸は金属材料に対し腐食性が高いため，槽類の材質はすべて PEFE とした．

本装置は供給槽，溶液調整槽，および反応槽からなる．反応槽には，重合膜（幅 60 cm × 長さ 50 m）をスペーサーネットとともに巻き取り設置した．溶液調整槽にはクロロスルホン酸ジクロロエタン溶液を充填し，重合膜を設置した反応槽に循環させることで，スルホン化反応を実施した．所定時間経過後，反応溶液を抜き出し，ジクロロエタン，アセトンの順で系内を洗浄した．洗浄後，膜を取り出し，陽イオン交換膜を得た．得られた陽イオン交換膜はその後，1 mol/L NaOH 水溶液に室温で 24 h 浸漬した後，0.5 mol/L NaCl 水溶液に保存した．

6.3.4 ハーフサイズ陰イオン交換基導入装置

ハーフサイズスケール陰イオン交換基導入装置の外観およびフローシートを **Fig. 6-11**, **Fig. 6-12** にそれぞれ示す．本装置は幅 60 cm の重合膜を反応させることができる．

本装置は着脱式溶液槽と反応槽からなる．テトラメチルヘキサンジアミン-メタノール溶液，トリメチルアミン水溶液，3N 塩酸をそれぞれ充填した着脱式溶液槽をそれぞれ準備した．反応槽には，重合膜（幅 60 cm × 長さ 50 m）をスペーサーネットとともに巻き取り設置した．テトラメチルヘキサンジアミンメタノール溶液を充填した着脱式溶液槽をラインにつなぎ，重合膜を設置した反応槽に溶液を循環させることで，TMHDA 処理を実施した．所定時間経過後，反応溶液

を回収し、速やかにトリメチルアミン水溶液充填した着脱式溶液槽と交換し、同様の操作で陰イオン交換基導入処理を実施した。反応溶液回収後、3N 塩酸を充填した着脱式溶液槽と交換し、系内を中和洗浄した。所定時間経過後、膜を取り出し、陰イオン交換膜を得た。得られた陰イオン交換膜は 0.5 M NaCl 水溶液に保存した。

既に述べたとおり、陰イオン交換基導入に用いるトリメチルアミン水溶液は悪臭物質である。本装置は着脱式溶液槽を用いることにより、臭気の漏えいを最小限に抑えられる構造であることが特徴である。



Fig. 6-9 Cation exchange group introducing apparatus

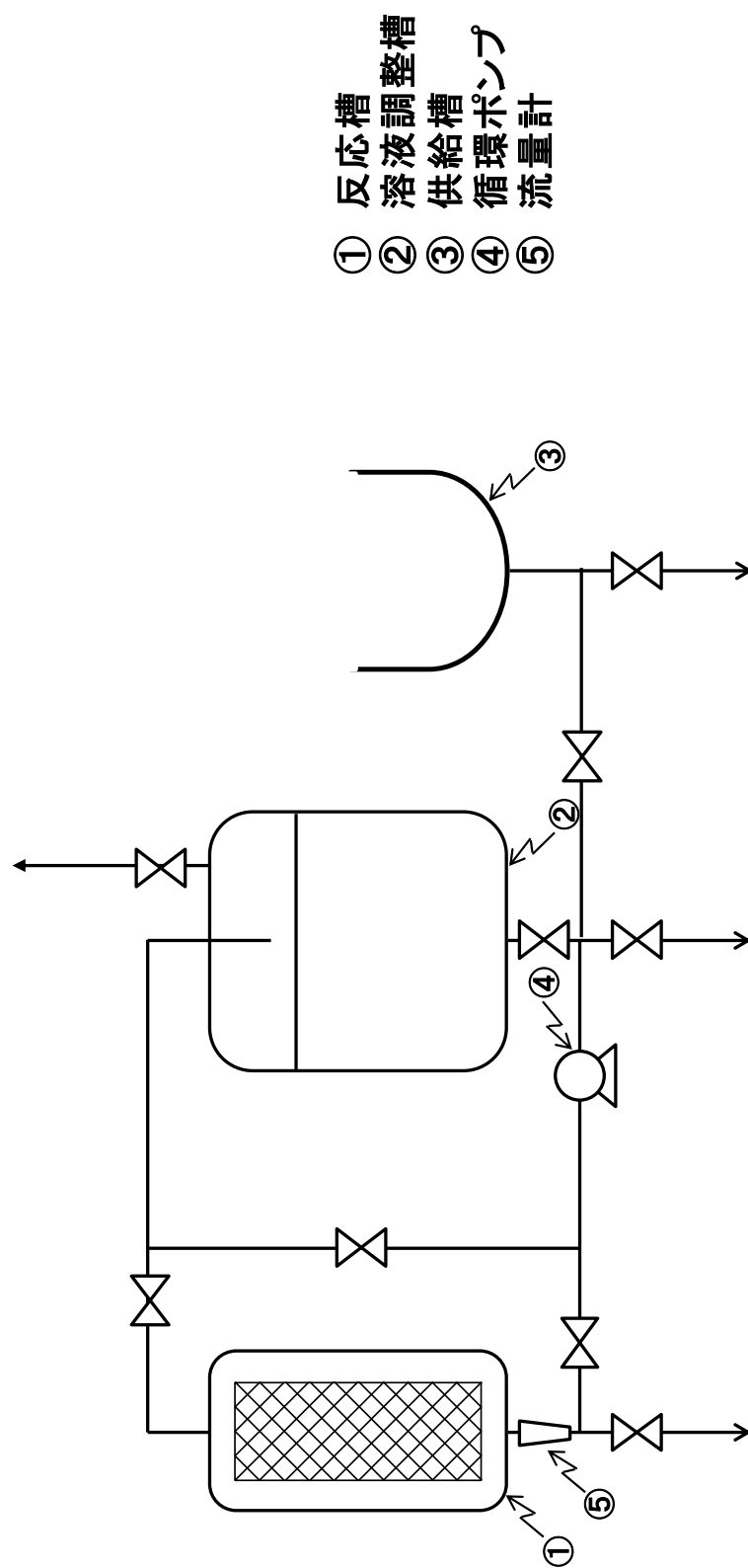


Fig. 6-10 Internal structure of cation exchange group introducing apparatus



Fig. 6-11 Anion exchange group introducing apparatus

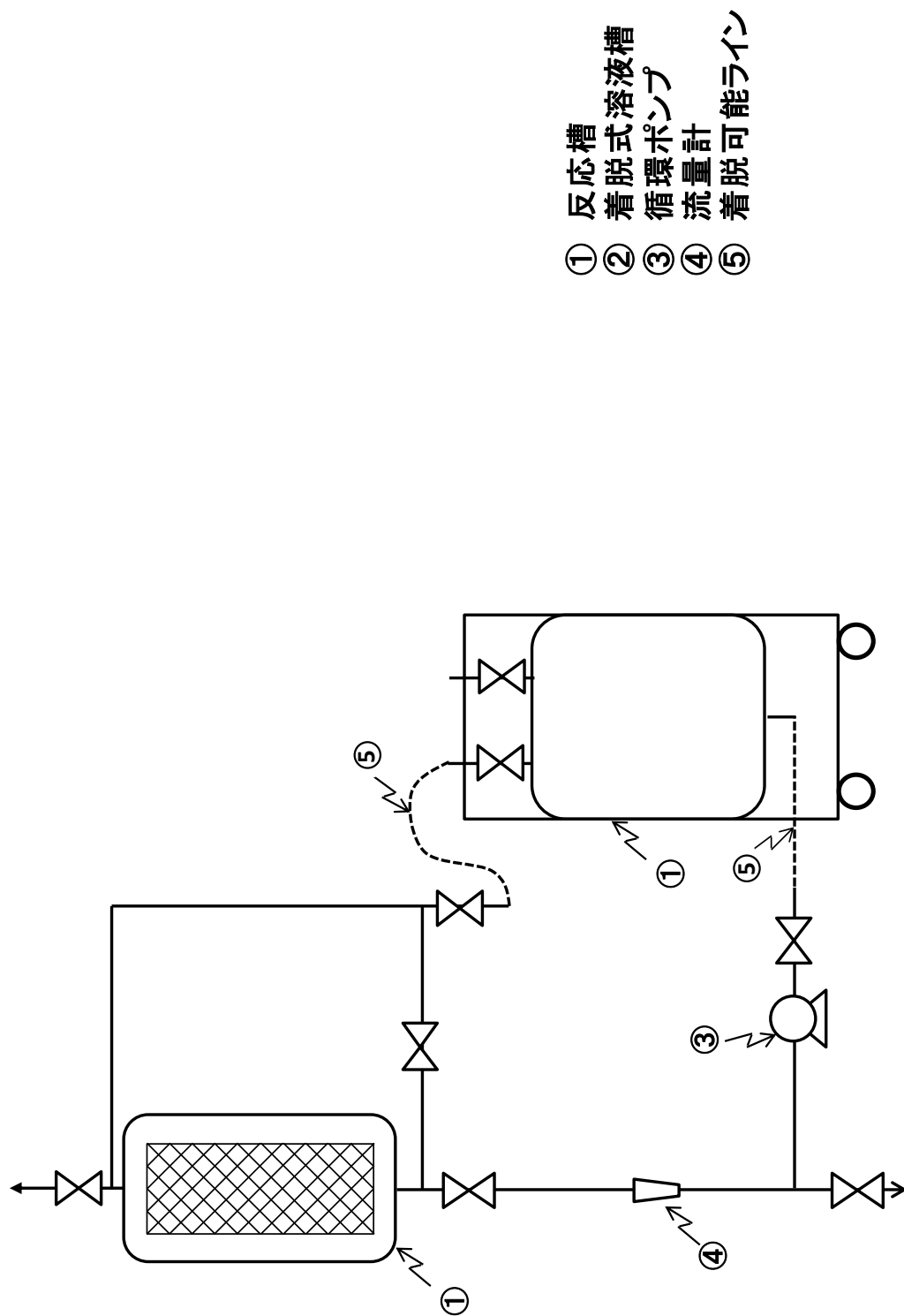


Fig. 6-12 Internal structure of anion exchange group introducing apparatus

6.4 製造結果

6.4.1 陽イオン交換膜

グラフト重合は全 5 バッチ実施した。陽イオン交換膜の膜抵抗を $1.0 \sim 1.5 \Omega\text{cm}^2$ とすることを目的とし、グラフト率 50 ～ 60% を目標値とした。CMS-St (14.3, dg) グラフト膜の製造結果を **Table 6-3** に示す。得られた CMS-St (14.3, dg) グラフト膜のグラフト率は 53.4 ～ 62.4% の範囲であった。

得られた重合膜について、バッチごとに膜を 2 分割（各 50 m）し、陽イオン交換基導入試験を全 10 バッチ実施することで、計 400m の CMS-St (14.3, dg) 陽イオン交換膜を得た。膜の外観を **Fig. 6-13** に示す。バッチごとに $4.0 \times 8.0 \text{ cm}$ のサンプルをそれぞれ 6 枚（計 60 枚）切り出し、膜抵抗を測定し、平均値を算出した。得られた膜の膜抵抗は $0.96 \sim 1.41 \Omega\text{cm}^2$ の範囲の値を示し、目標どおりの膜抵抗をもつ陽イオン交換膜を得ることができた。

CMS-St (14.3, dg) 陽イオン交換膜と市販の陰イオン交換膜 Selemion[®] ASA とを組み合わせ、モデル海水の電気透析によって得られるかん水濃度と膜抵抗との関係を **Fig. 6-14** に示す。同中の実線は、同一の装置、同一の操作条件で得られる市販膜を使った濃縮性能およびエネルギーコストが同程度であると算出される膜抵抗とかん水濃度との関係¹⁰⁾を表す。したがって、この実線よりも上方にあるプロットは市販膜よりも海水濃縮性能が優れていることを示す。CMS-St (14.3, dg) 陽イオン交換膜陽イオン交換膜 Selemion[®] CSO よりも優れていた。

Table 6-3 Manufacturing result of the
CMS-St (14.3, dg) grafted membranes

Run	線量	モノマー濃度 (St + CMS)	CMS添加率 γ	重合温度	重合時間	グラフト率
No.	kGy	wt%	wt%	°C	hr	%
1	50	42	14.3	50	150	62.4
2					120	53.4
3					135	58.6
4					135	57.6
5					135	54.7



Fig. 6-13 Cation-exchange membrane

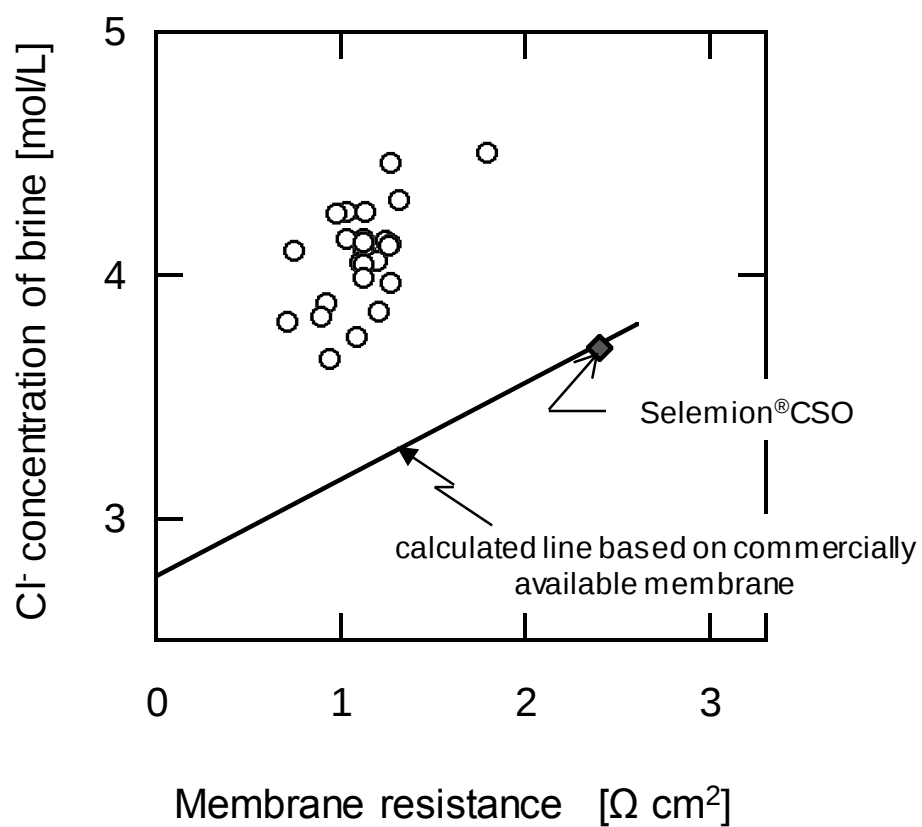


Fig.6- 14 Chloride concentration of brine vs. membrane resistance of CMS-St (14.3, dg) cation-exchange membranes

6.4.2 陰イオン交換膜

グラフト重合は全 5 バッチ実施した。Selemion®ASA と同程度の膜抵抗 ($2.0 \sim 2.5 \text{ } \Omega\text{cm}^2$) および $T_{\text{Cl}^-}^{\text{SO}_4^{2-}} = 0.02 [-]$ を示す膜を得ることを目的とし、グラフト率 50 ～ 60% を目標値とした。CMS-TMHDA (dg) 膜の製造結果を **Table 6-4** に示す。得られた CMS-St (14.3, dg) グラフト膜のグラフト率は 57.8 ～ 63.4 の範囲であった。

得られた CMS-TMHDA (dg) グラフト膜について、バッチごとに膜を 2 分割 (各 50 m) し、TMHDA 処理および陰イオン交換基導入試験反応を全 10 バッチ実施することで、計 400m の CMS-TMHDA (dg) -TMA 陰イオン交換膜を得た。膜の外観を **Fig. 6-15** に示す。バッチごとに $4.0 \times 8.0 \text{ cm}$ のサンプルをそれぞれ 6 枚 (計 60 枚) 切り出し、膜抵抗を測定し、平均値を算出した。得られた膜の膜抵抗は $1.86 \sim 2.76 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ の範囲の値を示し、目標どおりの膜抵抗を示す膜を得ることができた。

現行の陰イオン交換膜 Selemion®ASA の $T_{\text{Cl}^-}^{\text{SO}_4^{2-}}$ が 0.02 [-] である。本研究で作製する陰イオン交換膜の $T_{\text{Cl}^-}^{\text{SO}_4^{2-}}$ は 0.02 [-] 以下であることが望まれる。CMS-TMHDA (dg) -TMA 陰イオン交換膜と現行の陽イオン交換膜 Selemion®CSO とを組み合わせ、モデル海水の電気透析によって得られる $T_{\text{Cl}^-}^{\text{SO}_4^{2-}}$ と膜抵抗との関係を **Fig. 6-16** に示す。現行の陰イオン交換膜 Selemion®ASA と同程度の膜抵抗 ($2.0 \sim 2.5 \text{ } \Omega\text{cm}^2$) および $T_{\text{Cl}^-}^{\text{SO}_4^{2-}} = 0.02 [-]$ を示す膜が得られた。

膜抵抗が $2.0 \sim 2.5 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ であり、 $T_{\text{Cl}^-}^{\text{SO}_4^{2-}} = 0.02 [-]$ を示す CMS-TMHDA (dg) -TMA 陰イオン交換膜のかん水濃度と膜抵抗との関係を **Fig. 6-17** に示す。CMS-TMHDA (dg) -TMA 陰イオン交換膜は、現行の陰イオン交換膜 Selemion®ASA よりも優れていた。

Table 6-4 Manufacturing result of the
CMS-TMHDA (*dg*) grafted membranes

Run	線量	モノマー濃度 (CMS)	重合温度	重合時間	グラフト率
No.	kGy	wt%	°C	hr	%
1	100	20	50	390	61.8
2				378	63.4
3				375	57.8
4				400	58.1
5				390	59.5



Fig. 6-15 Anion-exchange membrane

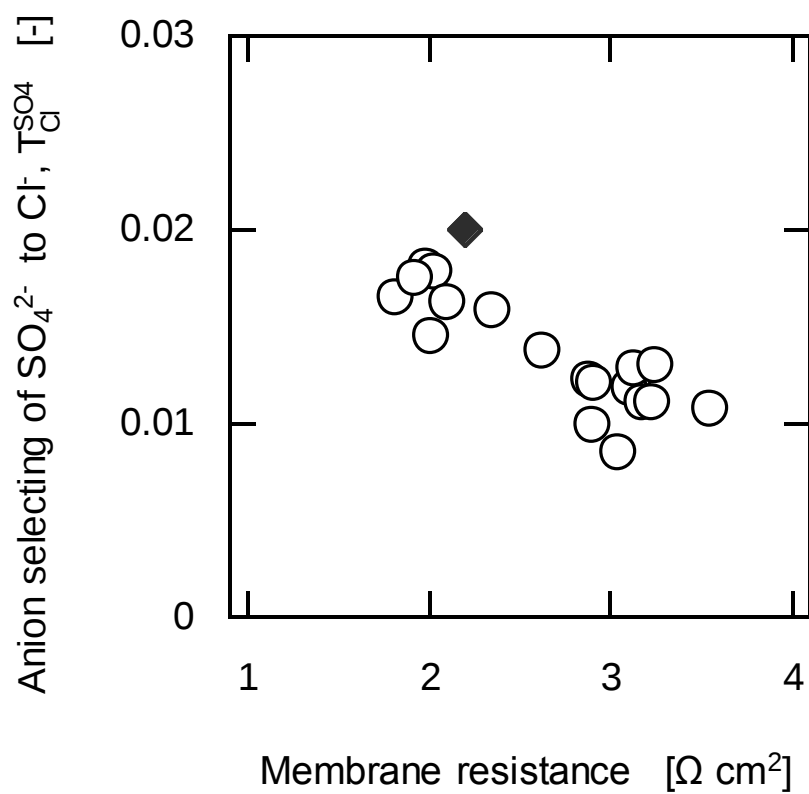


Fig. 6-16 Anion selecting of SO_4^{2-} to Cl^- as a function of membrane resistance of CMS-TMHDA (*dg*)-TMA membranes

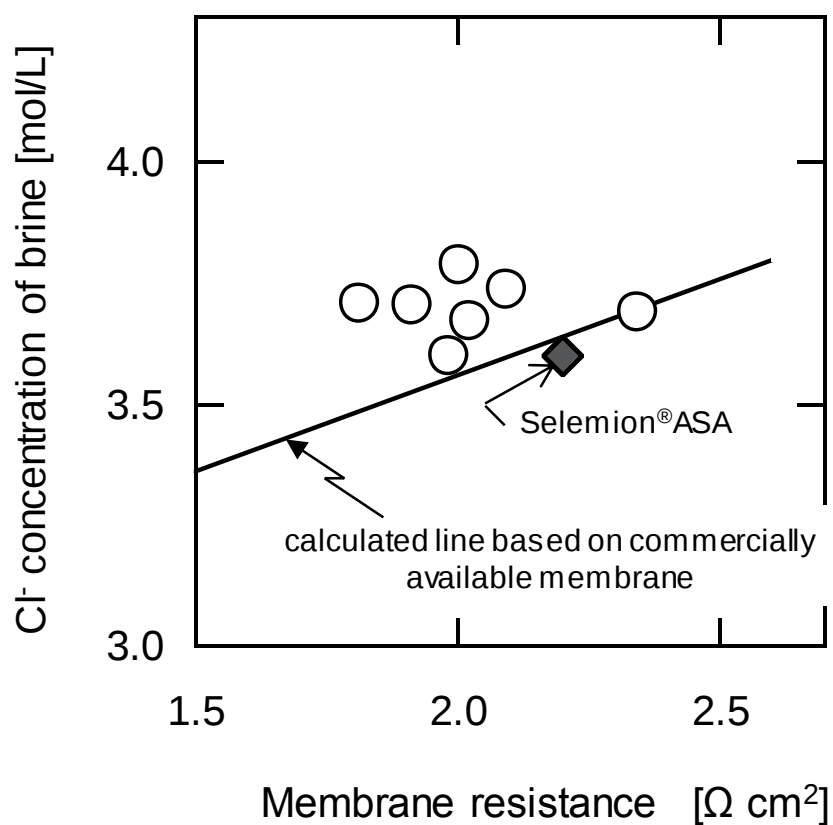


Fig. 6-17 Chloride concentration of brine vs. membrane resistance of CMS-TMHDA (*dg*)-TMA membranes

6.5 実用化モデル透析装置を用いた長期透析試験

製造した，陽，陰イオン交換膜について実用化モデル透析装置を用い，長期透析試験を実施した．（以降，製造した陽，陰イオン交換膜を G（グラフト型）陽，陰イオン交換膜と標記する．）

6.5.1 試験設備

長期透析試験の実施に先立ち，製塩メーカー（岡山県）の敷地内に実験室を設置した．実験室の外観を **Fig. 6-18** に示す．

6.5.2 実用化モデル透析装置の仕様および試験条件

実験室内に実用化モデル透析装置を設置した．透析装置の外観を **Fig. 6-19** に示す．本装置は 100 対のスタック 2 つ（A と B）で構成されており，それぞれ実工程と同様の条件で透析可能である．供給液および濃縮液はそれぞれ独立しているため，スタック A とスタック B の性能比較ができる．

スタック A は現行のイオン交換膜の組み合わせ（Selemion[®]CSO + Selemion[®]ASA）とし，スタック B は G 型イオン交換膜の組み合わせ（G 型陽イオン交換膜 + G 型陰イオン交換膜）とした．供給海水及び透析条件は実工程と同様とした．試験は 140 日間実施した．



Fig. 6-18 Laboratory



Fig. 6-19 Electrodesalination apparatus

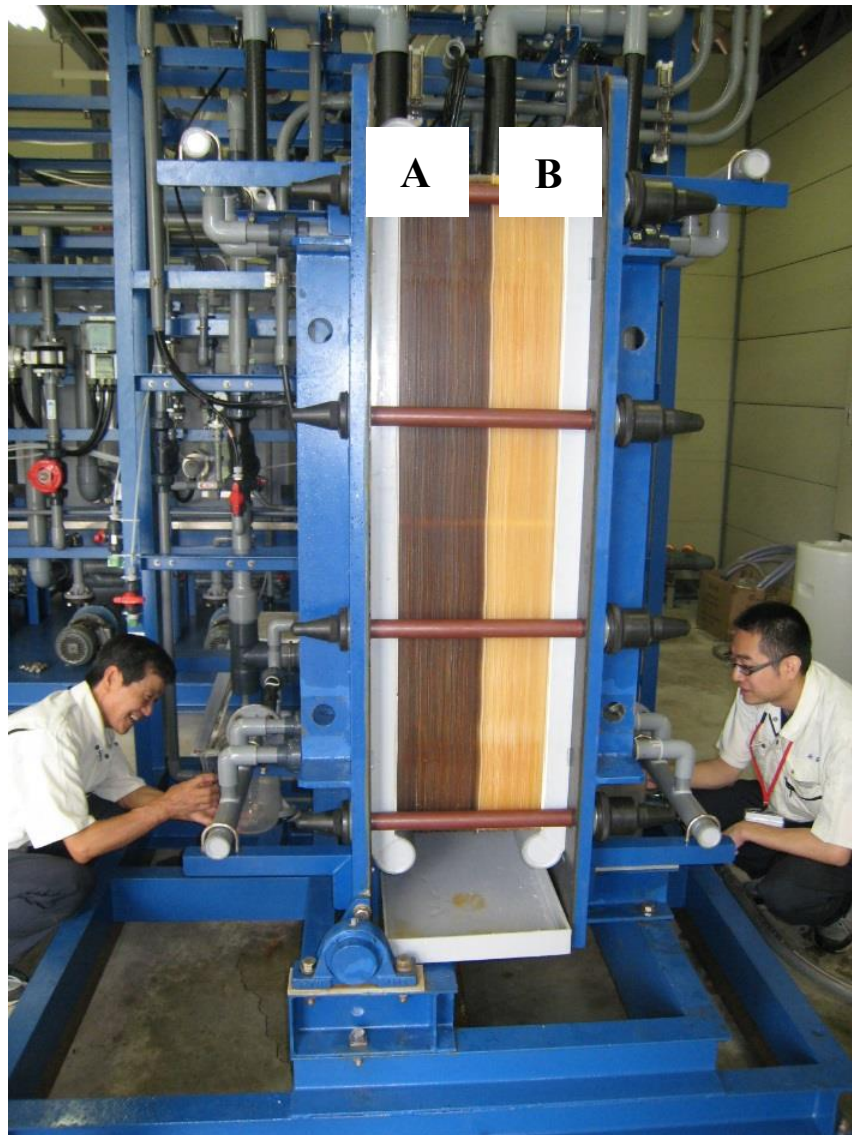


Fig. 6-20 Stuck of Electrodialyzer

6.5.4 長期透析試験結果

工程実証試験では基準条件（海水温度 25℃，電流密度 3 A /dm²）におけるかん水濃度（かん水 NaCl 濃度 C_{NaCl} ）および消費電力（DC 透析電力原単位）を評価項目とした¹³⁾。

かん水濃度（ C_{NaCl} ）の経時変化を **Fig. 6-21** に示す。G 型イオン交換膜のかん水濃度は，現行膜よりも 2% 低かった。陰イオン交換膜は TMHDA 処理の程度により濃縮性能は変化する。陰イオン交換膜製造時に TMHDA 処理のムラが生じ，かん水濃度が低かったと考えられる。一方で，かん水濃度は 140 日間にわたり安定していた。

消費電力（DC 透析電力原単位）の経時変化を **Fig. 6-22** に示す。G 型イオン交換膜の消費電力は，現行膜よりも 10% 低減した。また，140 日間にわたり安定していた。

また，140 日間の電気透析運転において石膏スケールの発生及び膜の破損は無かった。

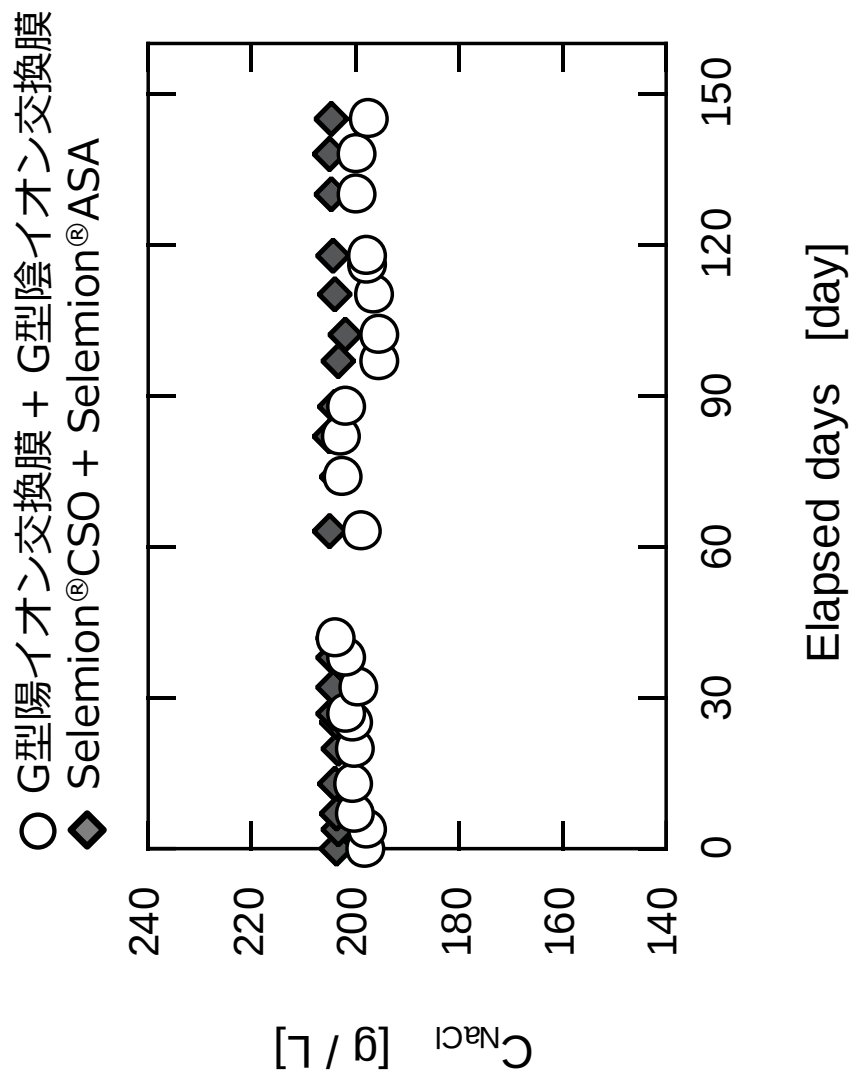


Fig. 6-21 Concentration performance

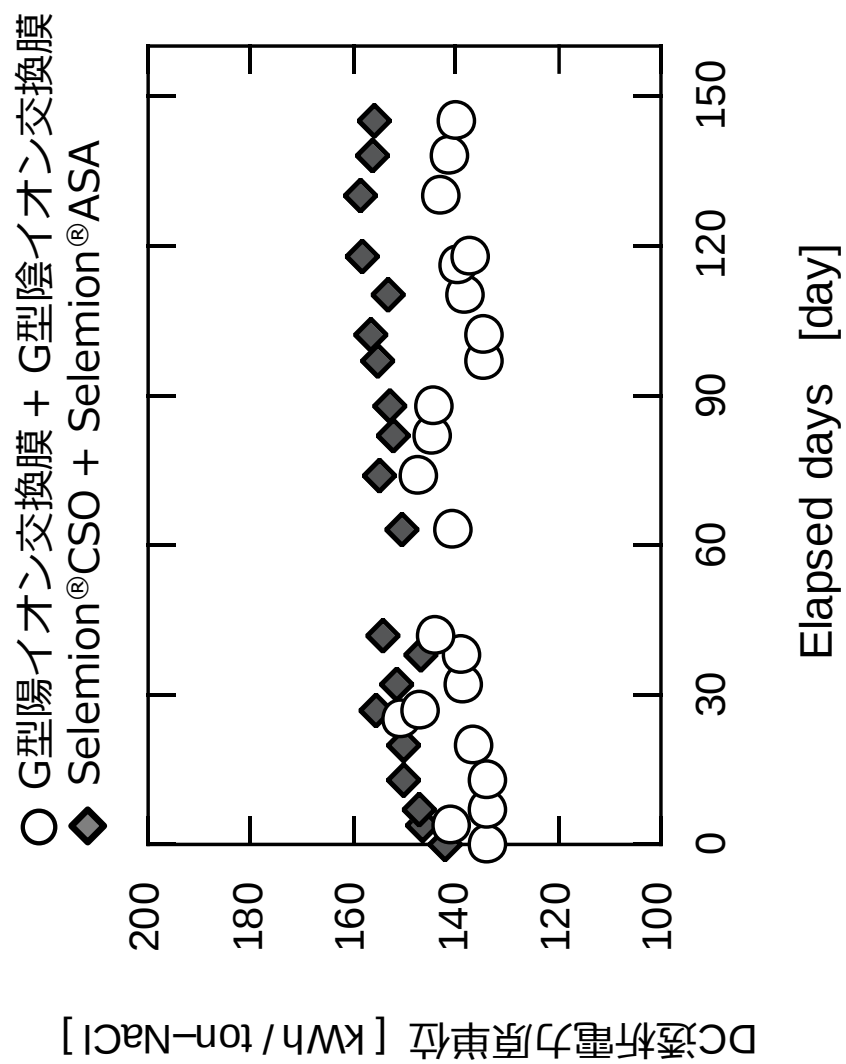


Fig. 6-21 Electricity consumption

6.6 結言

グラフト重合装置，陽イオン交換基導入装置，および陰イオン交換基導入装置を製作した．UHMWPE フィルムに電子線を照射した後，スチレンおよび CMS のキシレン溶液に浸漬させて，St-CMS グラフト膜を得た．引き続き，5% クロロスルホン酸ジクロロエタン溶液に浸漬することによって，G 型陽イオン交換膜を得た．同様に，UHMWPE フィルムに電子線を照射した後，CMS のキシレン溶液に浸漬させて，CMS グラフト重合膜を得た．引き続き，TMHDA メタノール溶液に浸漬させることによって，膜表面に 1 価イオン透過性処理層を付与したのち，トリメチルアミン水溶液に浸漬させることによって，G 型陰イオン交換膜を得た．

得られた G 型陽，陰イオン交換膜について，製塩メーカーで実用化モデル電気透析槽（60 cm × 130 cm）を用いて，実工程と同様の条件で長期透析試験を実施した．G 型イオン交換膜のかん水濃度は現行膜よりも 2% 低かったが，消費電力は 10% 低減した．また，かん水濃度，消費電力ともに 140 日間に渡り安定していた．

くわえて，140 日間の電気透析運転において石膏スケールの発生及び膜の破損は無かった．

第 6 章の引用文献

- 1) M.Murakami and S. Fujiwara, Present and Future Aspect of Salt-Manufacturing by Ion-Exchange Membrane Method, *Bull. Soc.Sea Water Sci. Jpn.*, **34**, 49-58 (1980) (Japanese)
- 2) T.Fujita, Current and Challenges of Salt Production Technology, *Bull. Soc.Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 15-20 (2009) (Japanese)
- 3) T. Hashimoto and M. Murakami, History of Research and Development for Improving Productivity of Salt under the Salt Monopoly System, *Proc. 8th World Salt Symposium, vol. II*, 1097-1102 (2000)
- 4) K.Miyoshi, T. Miyazawa, N. Sato, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani and N. Yoshikawa, Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (I) Selection of Trunk Polymeric Films, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 167-174 (2009) (Japanese)
- 5) T. Miyazawa, Y. Asari, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, T.Nagatani and N. Yoshikawa,Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (II) Graft Polymerization of Vinyl Benzyltrimethylammonium Chloride and Sodium Styrenesulfonate onto Nylon-6 Film, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 175-183 (2009) (Japanese)
- 6) Y. Asari, T. Miyazawa, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani and N. Yoshikawa, Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-

Induced Graft Polymerization (III) Co-Graft Polymerization of Glycidyl Methacrylate and Divinylbenzene onto High-Density Polyethylene Film, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **63**, 387-394 (2009) (Japanese)

7) T. Miyazawa, Y. Asari, K. Miyoshi, D. Umeno, K. Saito, T. Nagatani, N. Yoshikawa, R. Motokawa, and S. Koizumi, Development of Novel Ion-Exchange Membrane for Electrodialysis of Seawater by Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (IV) Polymeric Structures of Cation-Exchange Membranes Based on Nylon-6 Film, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **64**, 360-365 (2010) (Japanese)

8) T. Nagatani, T. Sasaki and K. Saito, "Production of Polyethylene-Based Ion-Exchange Membranes for Electrodialysis of Seawater Using Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (I) Cation-Exchange Membranes", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **71**, 300-307 (2017) (Japanese)

9) T. Nagatani, T. Sasaki and K. Saito, "Production of Polyethylene-Based Ion-Exchange Membranes for Electrodialysis of Seawater Using Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (II) Anion-Exchange Membranes", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **72**, 96-103 (2018) (Japanese)

10) T. Nagatani, T. Sasaki and K. Saito, "Production of Polyethylene-Based Ion-Exchange Membranes for Electrodialysis of Seawater Using Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (III) Mono-Valent Anion Selective Anion-Exchange Membranes", *MEMBRANE*, **43**, 231-237 (2018)

- 11) T. Nagatani, T. Sasaki and K. Saito, "Production of Polyethylene-Based Ion-Exchange Membranes for Electrodialysis of Seawater Using Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (IV) Closs-linked Cation-Exchange Membranes", *manuscript under preparation*
- 12) N. Yoshikawa, T. Fuchiwaki, "Present Status and Future Prospects of Research of Salt-Manufacturing Technology", *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **62**, 79-84 (2008) (Japanese)
- 13) N. Yoshikawa, "Research and Development of Next generation Ion-exchange membrane for Salt Manufacturing Process", *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **66**, 248-256 (2012) (Japanese)

第 7 章 総括と今後の展望

7.1 各章の要約

第 1 章

本研究の背景である日本国内における製塩技術であるイオン交換膜製塩法に用いられる製塩用イオン交換膜の現状と課題をまとめた。製塩用イオン交換膜の新規製造法として電子線グラフト重合法を提案し、これまでの検討内容を整理し、基材としてポリエチレンを用いる利点について述べた。本研究の目的を、電子線グラフト重合法による製塩用陽、陰イオン交換膜製造法の確立および実用サイズの膜製造の実現であることを示した。

第 2 章

ポリエチレンフィルムを基材に用いて、電子線グラフト重合法を適用し、製塩用陽イオン交換膜を作製した。ポリエチレンフィルムの 3 種類の材質は、低密度ポリエチレン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE)、および超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) である。ポリエチレンフィルムに電子線を照射した後、スチレンのキシレン溶液に浸漬させて、スチレングラフト重合膜を得た。引き続き、クロロスルホン酸ジクロロエタン溶液に浸漬させることによって、膜にスルホン基を導入した。得られた陽イオン交換膜のイオン交換容量、含水率、膜抵抗、および引張強度を測定した。LDPE および HDPE フィルムから作製した陽イオン交換膜の引張強度 ($2000 \sim 3000 \text{ N/cm}^2$) は市販の陽イオン交換膜 Selemion[®]CSO のそれとほぼ同等であった。一方、UHMWPE フィルムから作製した陽イオン交換膜の引張強度は約 2 倍 ($4000 \sim 5000 \text{ N/cm}^2$) であった。本研究で作製した陽イオン交換膜を市販の陰イオン交換膜 Selemion[®]ASA とペアにして電気透析槽に設置して、海水濃縮性能を評価した結果、3 種類のポリエチレンフィルムとも Selemion[®]CSO よりも高い濃縮性能を示した。膜抵抗が同一の値 ($1.5 \Omega \text{ cm}^2$) のとき、かん水濃度は最大で 20 % 以上高い値を示した。

第 3 章

2 種類のポリエチレン (PE) フィルムを基材に用いて, 電子線グラフト重合法を適用し, 製塩用陰イオン交換膜を作製した. PE フィルムの 2 種類の材質は, 高密度 PE (HDPE) および超高分子量 PE

(UHMWPE) である. PE フィルムに電子線を照射した後, クロロメチルスチレン (CMS) のキシレン溶液に浸漬させて, CMS グラフト重合膜を得た. 引き続き, トリメチルアミン水溶液に浸漬させることによって, 膜に 4 級アンモニウム基を導入した. 得られた陰イオン交換膜のイオン交換容量, 含水率, 膜抵抗, および引張強度を測定した. HDPE ベース陰イオン交換膜の引張強度は $3000 \sim 4000 \text{ N/cm}^2$, UHMWPE ベース陰イオン交換膜の引張強度は $4500 \sim 6000 \text{ N/cm}^2$ の範囲となった. いずれも現行の陰イオン交換膜 Selemion[®] ASA の引張強度である 2500 N/cm^2 を超える引張強度を有していた. 本研究で作製した陰イオン交換膜を現行の陽イオン交換膜 Selemion[®] CSO とペアにして電気透析槽に設置して, 0.5 mol/L NaCl 水溶液をモデル海水として使って濃縮性能を評価した結果, 2 種類の PE フィルムとも Selemion[®] ASA よりも高い濃縮性能を示した. UHMWPE ベース陰イオン交換膜のかん水濃度 Selemion[®] ASA のそれより 5 ~ 10 % 高かった.

第 4 章

超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) フィルムを基材に用いて, *N,N,N',N'*-テトラメチル-1,6-ヘキサンジアミン (TMHDA) を選択処理剤として選定し, 電子線グラフト重合法を用いて, 1 価イオン透過性処理性能を有する製塩用陰イオン交換膜を作製した. ポリエチレンフィルムに電子線を照射した後, クロロメチルスチレン (CMS) のキシレン溶液に浸漬させて, CMS グラフト重合膜を得た. 引き続き, TMHDA メタノール溶液に浸漬させることによって, 膜表面に 1 価イオン透過性処理層を付与したのち, トリメチルアミン水溶液に浸漬させることによって, 膜に 4 級アンモニウム基を導入した.

本研究で作製した陰イオン交換膜を現行の陽イオン交換膜 Selemion[®]CSO とペアにして電気透析槽に設置して、海水濃縮性能および選択処理性能を評価した.UHMWPE ベース陰イオン交換膜のグラフト率を 50%以上にするにより、現行の陰イオン交換膜 Selemion[®]ASA と同程度の膜抵抗および 1 価イオン透過性処理性能を示す膜が得られた.また、Selemion[®]ASA と同程度の 2 価イオン難透過性処理性能を示す UHMWPE ベース陰イオン交換膜の濃縮性能は Selemion[®]ASA よりも高い濃縮性能を示し、膜の電気抵抗が同一である条件で、かん水濃度は Selemion[®] ASA のそれより 5~10 %高かった.

第 5 章

電子線グラフト重合を適用して UHMWPE フィルムに St および CMS を共グラフト重合し、その後、スルホン化によって、陽イオン交換膜を作製した.得られた膜の物性、電気透析性能、および長期保存時での性能の変化について調べ、次の結論を得た.

(1) 作製から 1 日経過後の CMS-St (y, dg) 陽イオン交換膜の含水率は dg の増加とともに増加した.また、同一 dg における含水率は y の増加に伴い減少した.

(2) CMS-St (y, dg) 陽イオン交換膜の長期保存時の $R(n)$ は経過時間の増大に伴い減少したが、一定期間経過後に一定値を示した.また、 y が増加するほど、膜抵抗が一定値に達する期間が短くなった.

(3) 作製から 1 日経過後の CMS-St (y, dg) 陽イオン交換膜のすべてが市販の陽イオン交換膜 Selemion[®] CSO より海水濃縮性能に優れていた.150 日経過後の CMS-St (y, dg) 陽イオン交換膜の濃縮性能は市販の陽イオン交換膜 Selemion[®] CSO に比べて優れていて、同一の膜抵抗で比べたとき、Selemion[®] CSO のそれより 6~ 24%高かった.作製から 1 日経過後の膜と比較し、海水濃縮特性は低下したが、架橋

構造を形成していない膜と比較して海水濃縮性能の低下は抑制された。架橋構造の形成によって長期保存時でのグラフト鎖およびポリエチレンのアモルファス部の伸張が抑制されるためである。

第 6 章

グラフト重合装置，陽イオン交換基導入装置，および陰イオン交換基導入装置を製作した。UHMWPE フィルムに電子線を照射した後，スチレンおよび CMS のキシレン溶液に浸漬させて，St-CMS グラフト膜を得た。引き続き，5% クロロスルホン酸ジクロロエタン溶液に浸漬することによって，G 型陽イオン交換膜を得た。同様に，UHMWPE フィルムに電子線を照射した後，CMS のキシレン溶液に浸漬させて，CMS グラフト重合膜を得た。引き続き，TMHDA メタノール溶液に浸漬させることによって，膜表面に 1 価イオン透過性処理層を付与したのち，トリメチルアミン水溶液に浸漬させることによって，G 型陰イオン交換膜を得た。

得られた G 型陽，陰イオン交換膜について，製塩メーカーで実用化モデル電気透析槽（60 cm × 130 cm）を用いて，実工程と同様の条件で長期透析試験を実施した。G 型イオン交換膜のかん水濃度は現行膜よりも 2% 低かったが，消費電力は 10% 低減した。また，かん水濃度，消費電力ともに 140 日間に渡り安定していた。

くわえて，140 日間の電気透析運転において石膏スケールの発生及び膜の破損は無かった。

7.2 本論文の意義と価値

7.2.1 科学的価値

本研究では，基材として超高分子量ポリエチレンに着目した。超高分子量ポリエチレンは結晶化度が高く結晶部間の距離も狭いため，電子線グラフト重合が進みにくく，これまで基材として用いた例は少なかった。本研究ではモノマーとしてスチレンや CMS を用い，重合溶媒と

してキシレンを使用したことで，この狭い領域にグラフト重合鎖を形成させることができ，電気透析における水の移動を低減させることで濃縮性能を向上させることができたことは科学的価値が高い．

電気透析用陰イオン交換膜の硫酸イオン難透過性を付与する架橋剤としてジアミン型架橋剤である TMHDA を選定した．TMHDA による架橋を導入することで現行の陰イオン交換膜を同程度の硫酸イオン難透過性を付与し，かつ濃縮性能を向上できたことは科学的価値が高い．また，処理時の溶媒としてメタノールを選定し，膜表面のみ選択的に架橋できたことも重要である．

7.2.2 工業的意義

電子線グラフト重合を適用してこれまでに製造されてきた製品はあまり多くなく，基材としてフィルムを用いた例はない．製塩用イオン交換膜の膜面積は $1 \sim 2 \text{ m}^2$ と非常に大きい．1 工場あたりに必要な膜の年間生産量は 12000 枚程度と算出されるため，電子線グラフト重合法を用いた実用サイズの膜製造法の開発は不可欠である．

本研究では，工業化を目的とし，実用化モデル透析槽で評価可能なサイズ（60 cm × 130 cm）の膜製造が可能な装置を製作した．本装置を用いて製造した陽，陰イオン交換膜について，実用化モデル電気透析槽を用いて，実工程と同様の条件で長期透析試験を実施した結果，かん水濃度，消費電力ともに 140 日間に渡り安定していた．また，140 日間の電気透析運転において石膏スケールの発生及び膜の破損は無かった．

このような，結果が得られたことは工業的意義が高いといえる．

7.3 今後の展望

実用化を目的とした場合，更なるスケールアップが必要であり，引き続き製造方法に関する検討が必要である．また，市販化を目的とした場合，装置構造，使用薬品，作業性などの点で，安全性，コストなどを観点として加えていく必要がある．そのためには，今回確立した手法のマイナーチェンジは不可欠であり，引き続き検討を進める余地があるといえる．

筆者らは現在 AGECE エンジニアリング株式会社と共同研究を実施しており，本研究成果の実用化まであと一歩のところまでできている．本研究は次代の製塩陽イオン交換膜製造法として適切であり，近い将来本手法により得られた膜に転換されていくことを確信している．

謝 辞

本研究は、筆者が千葉大学大学院工学研究科共生応用化学専攻博士後期課程において、斎藤恭一研究室および公益財団法人塩事業センター海水総合研究所にて実施した研究をまとめたものです。

ご多忙中にもかかわらず、本論文を審査していただき、貴重なご意見を賜りました千葉大学大学院島津省吾教授、岸川圭希教授、上川直文教授、梅野太輔准教授に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、終始ご懇切なるご指導を賜り、また細部にわたりご指導くださいました千葉大学大学院斎藤恭一教授に心より感謝の意を表します。

本研究をおこなう機会を与えてくださいました（公財）塩事業センター海水総合研究所・吉川直人所長に厚く御礼申し上げます。

本研究にご協力いただきました（公財）塩事業センター海水総合研究所・加留部智彦氏、眞壁優美氏、佐々木貴明氏、高橋沙季氏に感謝の意を表します。その他、本研究遂行、論文作成に対しましてご支援、ご配慮をいただきました海水総合研究所職員の皆様に御礼申し上げます。

共同研究を通じて、ご協力をいただきました AGECE エンジニアリング株式会社の正司信義氏、戸田 洋氏、青木亮之氏、田柳順一氏、池田茂樹氏、奥屋珠生氏に感謝いたします。

実用化モデル透析装置を用いた長期透析試験を実施するにあたり、ご協力いただきましたナイカイ塩業株式会社・合田康秀氏、石井健氏、濱野一平氏に厚く御礼申し上げます。

藤原邦夫氏をはじめ在学中の斎藤研究室の学生の皆様には大変お世話になりました。心より感謝いたします。

2006 年から 2011 年にかけてイオン交換膜法製造業者の委託を受

け，塩事業センターが受託元となり，膜メーカーおよび大学研究者とともに次世代イオン交換膜の開発研究「塩製造技術高度化研究開発事業」が実施されました．本事業は，筆者が電子線グラフト重合の開発に携さわるきっかけでもありました．開発をともにし、多大なご指導をいただきました株式会社アストムの土田 清氏，大村信彦氏，AGECエンジニアリング株式会社の浅田勝利氏，西井 啓氏に厚く御礼申し上げます．

最後になりますが，永谷貴美様、永谷ケイン様，いつも心の支えになっていただきありがとうございます．

2019 年 1 月

永谷 剛