

学 位 論 文 要 旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目 (Dissertation Title)	ポリ塩化ビニル含有イオン交換膜のアルカリ劣化に関する研究
氏 名(Name)	土井 正一

イオン交換膜 (IEM) を使用した電気透析 (ED) は脱塩プロセスなど幅広い分野に応用されている中、その保守管理において膜の劣化のメカニズムを解析し、劣化の度合いを簡便な方法で検知することは重要である。

ED プロセスでは、特に不純物汚染によるアニオン交換膜 (AEM) の運転時の電圧上昇が問題となり、現在アルカリ洗浄などで対処しているが、基材やバインダーにポリ塩化ビニル (PVC) を含む AEM は、この洗浄で性能低下を引き起こす場合がある。そのメカニズムについては、アルカリ洗浄時に AEM 中の第 4 級アンモニウム基が、PVC の脱塩酸分解やポリエチレン生成を促進するという報告がなされていた。しかし、アルカリ処理の条件 (温度、濃度、時間)、処理膜の機械的強度特性および電気化学的特性、化学構造変化の関係を体系的に検討した研究はなかった。そこで、本研究では上記のような体系的な浸漬試験を行い、特性と化学構造の関係を把握することで劣化のメカニズムの解析を行う。

また、現在のメンテナンスにおいては、劣化した膜の連続使用の判断を行うために膜を切り出して機械強度や電気化学的特性を実験室で測定する破壊検査を行っており、これは判断に長時間を要し、かつ膜は使用不可になるという問題があった。この研究では、劣化メカニズムに基づき、非破壊で検査できる指標と、電気化学的特性、機械的特性の相関を見出すことで劣化の度合いを非破壊で判断する方法を提案する。

第 2 章では、PVC を含有する市販の AEM (Neosepta®AMX, Astom 社製) を用いて、温度 (40~80℃)、NaOH 濃度 (脱イオン水~1M)、浸漬時間 (~168 時間) を変えた 36 通りのアルカリ浸漬試験を行い、得られた膜の化学構造変化、電気化学的特性を評価した。無色透明だった AMX は浸漬により暗紫色へと変化し、可視光吸光度の増加および波長 300-500nm における特徴的な吸収の出現、ATR-FTIR における PVC 由来のピークの減少および C=C の増加、また塩素の Ka 線の蛍光 X 線 (XRF) 強度の減少が見られ、AMX 中の PVC の脱塩酸およびポリエチレンの生成を認めた。また、ヤング率の減少、含水率の増加、電気抵抗の減少が認められ、いずれも温度が高く、NaOH 濃度が高いほどその変化が顕著になった。そして可視光吸光度増加と電気抵抗減少に強い相関係数が得られた。

第 3 章では、ハンドヘルド蛍光 X 線装置を用いることで、メンテナンスの現場にて迅速、かつ非破壊で、電気化学的特性を推測できることを実証した。

第 4 章では、カチオン交換膜 (CEM) の劣化を検討するために、AMX と同じ実験を市販 CEM (Neosepta®CMX, Astom Corp. 製、日本) に対して行った。CMX は、40℃では 1M NaOH、168h まで浸漬しても、膜の色、ATR-FTIR スペクトル、および塩素の Ka 線の蛍光 X 線 (XRF) 強度は変化せず、さらに、ヤング率、含水率、電気抵抗なども変化しなかった。しかし、高濃度 (6M)、長時間 (168h) の浸漬では膜は橙色に変色し、ATR-FTIR スペクトルもわずかにポリエチレンの吸収を示したが、それ以外の物性は変化しなかった。この結果と Donnan 平衡理論と膜内 OH 濃度の測定結果により、CMX 内の

OH濃度がAMX膜内とほぼ同じ濃度においてもAMXのようなアルカリ劣化が起きないことから、4級アンモニウム基がPVCの分解を促進する働きがあると考えられる。

第5章では、AMXにおけるアルカリ劣化の機械的強度特性への影響を調べた。AMXは予測に反して比較的緩いアルカリ浸漬条件では強度が高くなった。この原因としてAMXは剛直なPVCがIPN構造を形成するため破断しやすいが、アルカリ浸漬でPVCが脱塩酸分解して二重結合ができると、架橋構造の弾性が増加し、伸度が上がるため、SSカーブ下の面積が増えて破裂強度が上がると推測した。またXRFでの正規化塩素強度が90%を切ると破裂強度が初期値を下回ることを見出し、ハンドヘルドXRFを用いて非破壊で膜強度の推定が可能となった。

第6章では、基材は同じPVCであるが、AMXのPVCバインダーの代わりに、ニトリルブタジエンゴム(NBR)を用いた試験膜AEM-1を用意し、第2章と同じアルカリ処理を施し、化学構造や物性を評価した。AEM-1はおおむねAMXと同じ物性変化を示したが、破裂強度は向上しなかった。この理由としてAEM-1は、CMS-DVB共重合体とNBRがIPN構造を形成しているが、NBRの持つ二重結合のため初めから変形しやすいためであると予測された。

本論文は、基材およびバインダーにPVCを含む市販AEM,CEMについて、アルカリアタックによる物性変化のメカニズムについて解析し、メンテナンスの現場での非破壊検査による物性推定法の基礎を確立した。

(様式 9 号)

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	土井 正一
審 査 委 員	主 査： 比嘉 充
	副 査： 中山 雅晴
	副 査： 吉本 信子
	副 査： 通阪 栄一
	副 査： 安川 政宏
	副 査：
	副 査：
論 文 題 目	ポリ塩化ビニル含有イオン交換膜のアルカリ劣化に関する研究 A Study of Alkali degradation of Ion Exchange Membranes containing PVC
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>イオン交換膜 (IEM) を用いた電気透析 (ED) において、基材およびまたはバインダーであるポリ塩化ビニル (PVC) を含む市販アニオン交換膜(AEM)の性能が劣化することが報告されている。アルカリ洗浄中に AEM 中の第 4 級アンモニウム基が、PVC の脱塩酸分解やポリエーレン生成を促進するという先行報告があるが、アルカリとの接触条件 (温度、濃度、時間)、アルカリ接触した膜の機械的強度特性および電気化学的特性、化学構造変化の関係を体系的に調べた研究はなかった。そこで、本学位申請論文では体系的な浸漬試験を行い、膜特性と化学構造の関係を把握し、劣化のメカニズムの解析を行っている。更に得られた知見より、劣化後の IEM 膜性能を非破壊で迅速に予測可能な手法の開発を行っている。</p> <p>第 1 章では IEM や ED プロセスの背景・PVC を含有する IEM の製造方法・最近の IEM と ED プロセスに関する研究動向、およびアルカリとの接触による IEM 劣化に関する先行調査研究について論じており、特にアルカリ劣化についてこれまでの研究で行われてこなかった内容を論じ、本学位申請論文の研究の動機や優位性を明らかにしている。</p> <p>第 2 章では様々なアルカリ浸漬条件における市販 AEM (関アストム社製、AMX) の劣化を調査し、PVC 中の Cl 脱離とポリエーレン生成が生じていることを解明し、ポリエーレン生成に起因する 600 nm の吸光度と劣化膜の特性値 (含水率・電気抵抗・ヤング率等) の間に良好な相関関係があること見出している。</p> <p>3 章では (1)ハンドヘルド蛍光 X 線分析装置 (XRF) と、(2)積分球を用いた紫外可視分光光度計 (相対全光線反射測定) を用いて、(1)と(2)の測定値と劣化膜の特性値が相関していること</p>	

を見出し、メンテナンス現場にて極めて迅速に、かつ非破壊でアルカリ劣化膜の性能診断ができることを示している。

4 章では PVC を含む市販カチオン交換膜 (関アストム社製, CMX) の劣化を検討し, AMX と同様に PVC を含むにも関わらずアルカリ劣化が起こらないこと, またドナン平衡に基づく膜中のアルカリ濃度低下だけではこの原因を説明できないことを見出し, 4 級アンモニウム基の有無が膜のアルカリ劣化に大きく関与していることを明らかにした。

5 章では AMX のアルカリ劣化後の機械的強度を調査し, PVC 中の Cl 脱離が 10%以下では Mullen 破裂強度が増加し, その後に Cl 脱離が進むにつれて強度が初期よりも低下することを見出した。またアルカリ劣化後の PVC をソックスレー抽出して分析した結果より, PVC の主鎖の断裂と架橋が競合的に生じており, 機械的強度に影響を与えていることを明らかにした。また主鎖断裂後の酸化反応により, ポリエン生成に加えてカルボニル基が生成するメカニズムを見出した。また XRF の測定値とアルカリ劣化後の機械的強度に良好な相関関係があることを見出し, 機械的強度に関してもメンテナンス現場で迅速な非破壊の性能診断ができることを示した。

第 6 章ではバインダーに PVC の代替としてニトリルブタジエンゴム(NBR)を用いた場合のアルカリ劣化挙動を調査しており, 従来の PVC バインダー含有膜と比較して光学特性と電気化学特性が変化しないことを明らかにし, 一方で劣化膜の力学特性が大きく異なることを見出した。

第 7 章では本学位論文で得られた研究成果の結論を述べるとともに, 今後の検討課題について述べている。

【本審査および公聴会における主な質問内容】

本審査および公聴会においては, ①今回得られた知見の今後の波及効果, ②非破壊の性能予測に向けた今後の課題, ③支持体 PVC とバインダーPVC のそれぞれの役割とその優位性, ④実液を用いた場合の非破壊性能予測手法の課題についてなどの質問があった。いずれの質問に対しても発表者からの確かな回答がなされた。

以上より, 本研究は実用性, 創造性, 有効性, 信頼性ともに優れ, 博士 (工学) の学位論文に十分値するものと判断した。論文内容および審査会, 公聴会での質問に対する応答などから, 最終試験は合格と判定した。

【関連論文の発表状況】

関連学術論文 (査読付き) は計 2 編であり, 主な論文は以下のとおりである。

- (1) **S. Doi**, M. Yasukawa, Y. Kakihana, M. Higa, "Alkali attack on anion exchange membranes with PVC backing and binder: Effect on performance and correlation between them", *J. Membr. Sci.*, **573**, 85-96 (2019)
- (2) **S. Doi**, M. Kinoshita, M. Yasukawa, M. Higa, "Alkali attack on anion exchange membranes with PVC backing and binder: II Prediction of electrical and mechanical performances from simple optical analyses", *Membranes*, **8**, 133 (2019)