

博士論文

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 on Alkali degradation of Ion Exchange Membranes containing PVC)

2020年3月

土井正一

Shoichi Doi

山口大学大学院創成科学研究科



目次	1
第1章 緒言	1
1.1 イオン交換膜(IEM)および電気透析(ED)プロセスとは	1
1.2 イオン交換膜(IEM)および電気透析(ED)の最近の応用研究	3
1.3 イオン交換膜(IEM)および電気透析(ED)の最近の基礎研究	3
1.4 本研究の対象とする IEM の分類	3
1.5 本研究を始めた動機、IEM の劣化における課題	5
1.6 アルカリとの接触による IEM 劣化に関する先行技術の調査	6
1.7 これまでの研究で行われてこなかったこと	8
1.8 各章で検討すること	9
1-9 第1章の参考文献 References	11
第2章 塩ビ含有アニオン交換膜の電気化学的特性のアルカリ劣化	15
2.1 第2章の要旨	15
2.2 緒言	16
2.3 実験	16
2.3.1 試薬	16
2.3.2 膜	16
2.3.3 アルカリ浸漬試験	16
2.3.4 キャラクターゼーション	17
2.3.4.1 光学顕微鏡観察と可視分光光度法(VIS)	17
2.3.4.2 ATR-FTIR	17
2.3.4.3 XRF	17
2.3.4.4 機械的強度	17
2.3.4.5 イオン交換容量と含水率	17
2.3.4.6 電気抵抗	17
2.3.4.7 プロトン透過阻止率	18
2.4 結果と考察	19
2.4.1 AMX の膜構造	19
2.4.2 色の変化	19
2.4.3 光学顕微鏡観察と可視光吸光分析	20
2.4.4 ATR-FTIR(赤外吸光分析)	22
2.4.5 XRF(蛍光 X 線)	22
2.4.6 ヤング率	23
2.4.7 含水率	25
2.4.8 電気抵抗とプロトン透過阻止率	26
2.4.9 可視光吸光度から電気化学的特性の推定	28
2.5 第2章の結論	30
2.6 第2章の参考文献 References	31

2.7 APPENDIX	32
2-A イオン交換容量	32
第3章 非破壊分析による物性推定方法の検討	35
3.1 第3章の要約	35
3.2 緒言	36
3.3 実験	36
3.3.1 膜と試薬	36
3.3.2. アルカリ浸漬試験	36
3.3.3 アルカリ浸漬後の膜特性と性能	36
3.3.4 光学分析	37
3.3.4.1 相対全可視光反射率測定(VIS)	37
3.3.4.2 XRF 測定	37
3.4 結果と考察	37
3.4.1 色調変化	37
3.4.2 可視光反射率	37
3.4.2.1 異なる浸漬条件での時間経過	37
3.4.2.2 アルカリとの接触を受けた AMX の性能との相関	38
3.4.3. ハンドヘルド XRF	39
3.4.3.1 異なる浸漬条件での時間経過	39
3.4.3.2 アルカリとの接触を受けた AMX の性能との相関	40
3.4.4 可視光反射率とハンドヘルド XRF 結果の比較	41
3.5 第3章の結論	43
3.6 第3章の参考文献 References	44
3.7 APPENDIX A	45
3-A-1. アルカリアタック後の AMX の正規化可視光反射率と性能の関係	45
3-A-2. アルカリアタック後の AMX の正規化 XRF(Cl)強度と性能の関係	45
第4章 塩ビ含有カチオン交換膜の電気化学的特性のアルカリ劣化	47
4.1 第4章の要旨	47
4.2 緒言	48
4.3 実験	49
4.3.1 実験材料	49
4.3.2 CMX および AMX のヒドロキシルイオン濃度の推定	49
4.3.3 アルカリ浸漬試験	49
4.3.3.1 低 OH 濃度試験	49
4.3.3.2 高 OH 濃度試験	49
4.3.4 化学分析	50
4.3.5 膜特性の特性評価	50
4.4 結果と考察	51
4.4.1 CMX および AMX のアルカリ濃度の測定	51
4.4.2 CMX の体系的なアルカリ浸漬試験	53

4.4.2.1 色の変化	53
4.4.2.1.1 低 OH 濃度試験	53
4.4.2.1.2 高 OH 濃度試験	54
4.4.2.2 ATR-FTIR 測定	55
4.4.2.3 XRF 測定	58
4.4.2.4 化学分析結果まとめと PVC 分解のメカニズム	59
4.4.3 ヤング率	61
4.4.4 含水率	61
4.4.5 電気抵抗と共イオン透過阻止率	62
4.4.6 特性評価結果	63
4.5 第 4 章の結論	64
4.6 第 4 章の参考文献 References	65
4.7 APPENDIX	67
4-A イオン交換容量	67
第 5 章 塩ビ含有アニオン交換膜の機械強度特性のアルカリ劣化	69
5.1 第 5 章の要旨	69
5.2 緒言	70
5.3 実験	70
5.3.1 実験材料	70
5.3.2 浸漬試験	70
5.3.3 物性評価	70
5.3.3.1 破裂強度 (BP)	70
5.3.3.2 引張強度 (TS)	71
5.3.4 Characterization	71
5.3.5 化学構造分析	71
5.3.5.1 ソックスレー抽出	72
5.3.5.2 GPC	72
5.3.5.3 NMR	72
5.3.5.4 引張試験	72
5.4 結果と考察	73
5.4.1 破裂試験	73
5.4.2 引張試験	73
5.4.2.1 最大点応力	74
5.4.2.2 最大点歪	74
5.4.2.3 ヤング率	75
5.4.2.4 SS カーブ下の面積	75
5.4.3 化学構造分析	77
5.4.3.1 GPC	77
5.4.3.2 NMR	78
5.4.3.3 引張試験	80
5.4.4 PVC 劣化のメカニズム	81

5.4.5	モデル	
5.4.6	AMX の破裂強度の推定方法	83
5.5	第 5 章の結論	86
5.6	第 5 章の謝辞	89
5.7	第 5 章の参考文献 References	89
5.8	APPENDIX PVC の劣化機構に関する文献調査	90
		91
第 6 章 バインダーが PVC でなく NBR であるアニオン交換膜の諸特性のアルカリ劣化		
6.1	第 6 章の要旨	93
6.2	緒言	93
6.3	実験	94
6.3.1	実験材料	94
6.3.2	浸漬試験	94
6.3.3	物性評価	95
6.4	結果と考察	95
6.4.1	色の変化	95
6.4.2	光学顕微鏡観察と可視光吸光分析	95
6.4.3	可視分光分析 (VIS)	96
6.4.4	ATR-FTIR	97
6.4.5	XRF	97
6.4.6	ヤング率	100
6.4.7	含水率	100
6.4.8	電気抵抗	101
6.4.9	破裂強度	101
6.4.10	最大点引張応力	102
6.4.11	最大点引張歪	102
6.4.12	SS カーブ下面積	103
6.4.13	物性変化のまとめ	103
6.4.14	モデル	105
6.5	第 6 章の結論	106
6.6	第 6 章の参考文献 References	109
6.7	APPENDIX	109
6-A	イオン交換容量	110
		110
第 7 章 結論		
		111
謝辞		
		117

## 第1章 緒言

### 1.1 イオン交換膜(IEM)および電気透析(ED)プロセスとは

イオン交換膜とは、水の精製などに用いる球形粒状のイオン交換樹脂を、厚さ数十 $\mu\text{m}$ ~数百 $\mu\text{m}$ の膜状に成形したもので、正電荷を持つカチオン(陽イオン)だけを通すカチオン交換膜(陽イオン交換膜)と、負電荷を持つアニオン(陰イオン)だけを通すアニオン交換膜(陰イオン交換膜)からなる[1]。(図 1.1)

これらをゴム製ガスケットなどで液密の部屋を設け、互い違いに重ねて、それぞれの膜の隙間の部屋に、例えば海水を流して、両端に電極を設けて電圧をかけると、正の電荷を有するナトリウムイオンは陰極に向かって移動し、カチオン交換膜を通過できるが、アニオン交換膜は通過できず、一方、負の電荷を有する塩化物イオンは陽極に向かって移動し、アニオン交換膜は通過できるが、カチオン交換膜は通過できないため、濃くなる部屋と、薄くなる部屋が互い違いに現れる。これが電気透析法(Electro-Dialysis, ED)である。(図 1.2)

実際の装置においては、濃縮室、脱塩室は、通電部を切り抜いた厚さ 0.5~1mm 程度のガスケットによって構成され、ガスケットを膜と交互に重ねた積層体を、両端からプレスすることによって液密を果たす。ガスケット、膜には同じ位置に連通孔とよぶ穴が開いており、濃縮室には濃縮用水を、脱塩室には脱塩用水をそれぞれ供給すると同時に、それらが混じることのないようにガスケットの切り込み(配流部と呼ぶ)が工夫されている。(図 1.3)

濃くなった海水をさらに濃くしてゆき、最後は蒸発させれば塩が得られる。日本の食塩の多くはこのようにして製造されている。一方、薄くなった部屋については、適度なミネラル分となるように薄くしてゆけば、飲料水を得ることができる。日本の離島の水道水の一部はこうした製法で製造されている。脱塩された水を得る方法として、逆浸透法(Reverse Osmosis, RO)が広く知られているが、RO 膜は塩を透過せずに水を透過させるのに対して、電気透析法は基本的には水を通さず、イオンを透過させることで脱塩する。海水やかん水からの淡水化は、現在では RO 法が主力であるが、多価イオンやシリカ成分が多いかん水などの場合は、電気透析法がコスト的に有利になるような場合も報告されている[2]。

ED 法は、日本国内では 1972 年に、国策で製塩を天日法からイオン交換法に代えたことから、急速に技術が向上し、以来、50 年にわたって、効率的な水処理法として認知されてきた。飲料・食品分野では、上述の離島かん水から飲料水の製造を始め、深層海洋水からミネラル分を含む飲料水の製造、減塩醤油など食品からの脱塩、調味梅干し製造後の調味料からの脱塩による調味料再利用、ワインのおり下げなどが挙げられる。金属・化学工業では、金属精錬工程で生じる金属塩含有廃酸からの酸の回収再利用、廃棄物から有価物の回収などが挙げられる。また、廃棄物最終処理場のごみ浸出水を河川に放流できるように、浸出水中の塩分を脱塩するなど環境の改善にも貢献しており、さまざまな種類の産業で広く利用されてきた。

最近では、アニオン交換膜とカチオン交換膜を貼り合わせたバイポーラ膜(Bi-Polar membrane, BP 膜)による、塩含有廃水から酸アルカリの回収が、中国内地の工場の厳しい排水ゼロ規制(Zero Liquid Discharge, ZLD)に対応するために急速に普及している。また、リチウムイオン二次電池の急速な普及が進み、バイポーラ膜を利用し炭酸リチウムから水酸化リチウムを製造する方法も注目を浴びており、50 年前の技術でありながら廃れることなく、今なお、「ED リバイバル」と言うべき活況を呈している [3-7]。

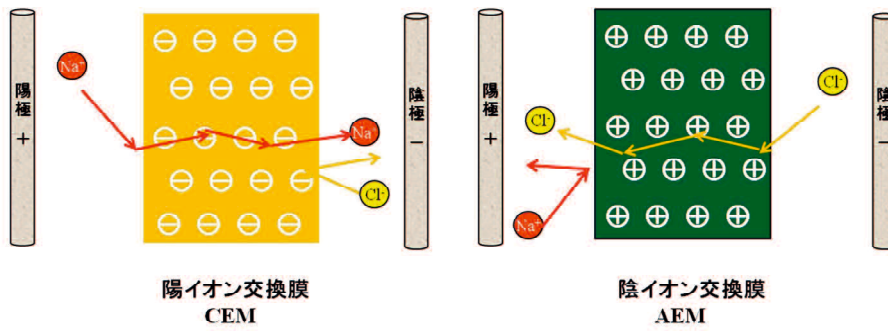


図 1.1 カチオン(陽イオン)交換膜(CEM)とアニオン(陰イオン)交換膜(AEM)

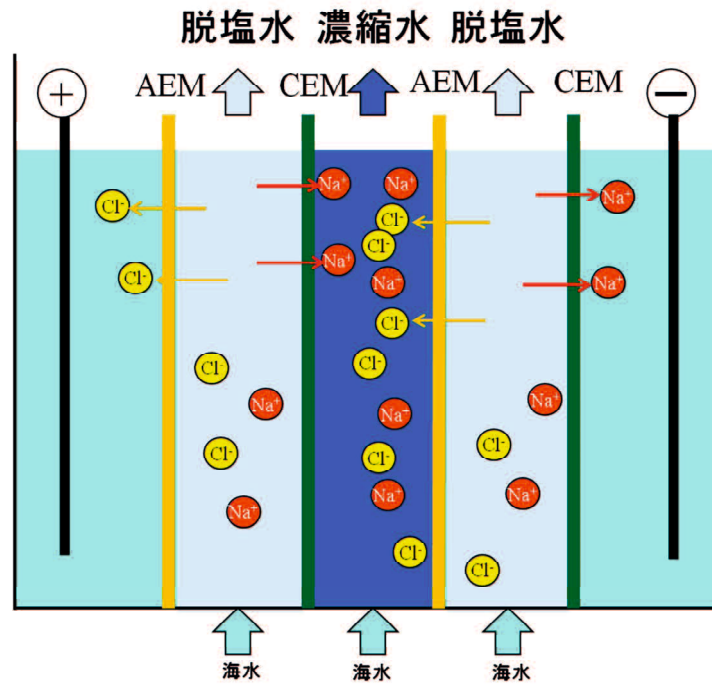


図 1.2 電気透析装置および電気透析の原理

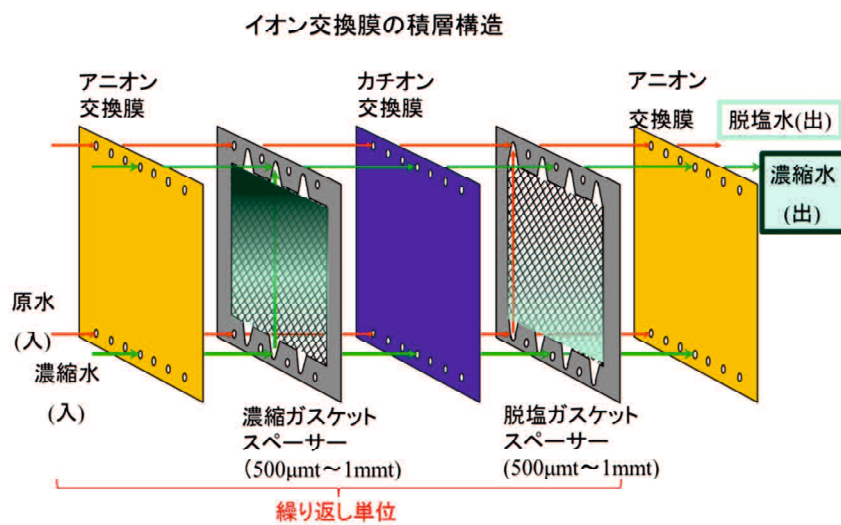


図 1.3 電気透析装置の内部構造



## 1.2 イオン交換膜(IEM)および電気透析(ED)の最近の応用研究

最近の文献から ED 法の応用研究を列挙した。

塩湖から電池材料であるリチウムを一価選択膜で回収する研究[8]、2室BP法を用いてLiOHとして回収する研究[9]、3室BP法を用いてLiとBの同時回収を図る研究[10]、シェールガス製造における随伴水の脱塩へのEDの適用[11]、クラフトパルプ廃水中のリグニン回収[12]、酸性ガスから二酸化炭素の回収[13,14]、バイオディーゼル製造のためのグリセロールからの脱塩[15,16]、汚染された地下水からEDを用いた灌漑用水製造[17]、廃水や廃棄物からEDを用いて水、有価物を回収するアプリケーション[18-22]、2室BP法によるクランベリージュースからの脱有機酸へのパルス電場法の適用[23,24]などが挙げられる。

さらに、塩分勾配エネルギー(SGP)をIEMによって電気に変換する逆電気透析(RED)の研究も活発に行われている[25-29]。

## 1.3 イオン交換膜(IEM)および電気透析(ED)の最近の基礎研究

IEM技術は成熟技術と考えられてきたが、今でも活発な基礎的研究がなされている。

たとえば、Pismenskayaらは、限界電流密度を超えた領域での運転における膜性能変化について塩の種類の影響を報告している[30,31]。また、ワインおよび飲料のEDプロセスにおいて、塩化ナトリウム溶液を使用した性能回復方法の提案がある[32]。Rybalkinaらは、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液のAMX界面での水分解速度は、 $\text{KCl}$ 溶液のそれよりも本質的に高いことを報告している[33]。

IEMは、その構造によって、均質IEMと不均質IEMに分類される[34]。不均質IEMは、イオン交換樹脂を砕いて粉状にして、ポリエチレンバインダーで熔融成形したもので、プロファイルIEM[35]、中空糸IEM[36]、製品名をED-COREという管状IEM(市販品)[37]など、さまざまな形状に容易に加工できることが知られており、本質的に製造コストが低く、機械的強度が高い。しかしながら、不均質IEMは、その製法に由来してイオン交換基が存在しない領域があるため、後述する均質IEMの電気化学的特性よりも劣っている。そこで、これを凌駕しようと、不均質IEMの電気化学的特性を改善すべく、多くの研究も行われている[34,38,39]。

## 1.4 本研究の対象とするIEMの分類

一方、均質IEMは膜全体にイオン交換基がほぼ均質に存在している。

均質IEMは、材料を視点として、炭化水素系(主にスチレン-ジビニル-ベンゼンコポリマー)、パーフルオロポリマー系に分類できる。後者は、クロルアルカリ電解に使用されるが本研究では扱わない。炭化水素系IEMは、一般的に酸化還元が厳しくないEDプロセスにおいて商業IEMとして広く適用されている。この炭化水素系IEMを本研究の対象とする。

均質IEMは一般に「ペースト法」による製膜と、それに続くイオン交換基の直接的な導入によって製造される[40]。ペースト法による均質IEMは、モノマー(スチレン、クロロメチルスチレン、ジビニルベンゼン)、開始剤、バインダーを含む混合溶液(ペースト)を、基材であるポリ塩化ビニル(PVC)ベースの織布にキャストし、その後加熱して熱重合させ前駆体を調製した後、スルホン化やアミノ化を行って得る[41,42]。図1-4にAMXの製法概念図を示す。

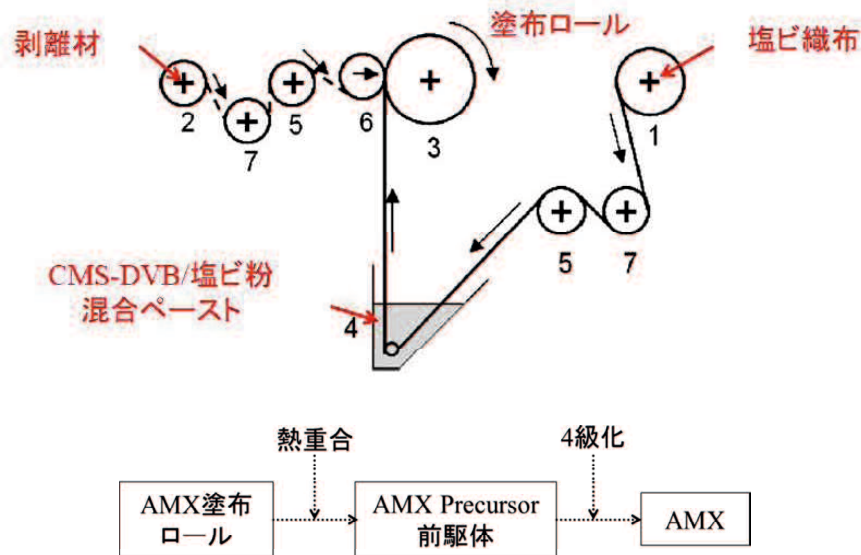


図 1.4 ペースト法によるアニオン交換膜 (AMX) の製法概念図 [40]

商用 AEM、CEM の例として、Selemion® AMV、CMV (AGC Engineering Co. Ltd.、千葉、日本) および Neosepta® AMX、CMX (Astom Corp.、東京、日本) などが代表的な均質 IEM とされる。

図 1.5 は、PVC 基材を用いペースト法で製膜し、スルホン酸基が導入された CMX と、比較のためにポリオレフィン基材を用いて同じように調製した試作膜の SEM による断面写真と、EDX で S (スルホン酸に含まれる硫黄)、Na (対イオン) をマッピングしたものである。後者はポリオレフィン基材部が黒く抜けており、スルホン酸基が存在せず、Na イオンもない。ポリオレフィン基材の中にはモノマーが含浸しないためであり、この部分は電気的には邪魔な存在となる。それに対して、前者は、PVC 基材の中にモノマーが含浸し、荷電基が導入されることから、膜マトリックス全体にわたって荷電基が均一に分布する。この結果、より薄い厚さの IEM の提供が可能となるだけでなく、電気的な邪魔ものがないため、低膜抵抗であり、かつ高選択性であるという高い電気化学的性能が得られる。膜中に PVC が存在することはこの製法の均質膜にとってきわめて重要な要素なのである。

本研究では、ペースト法で製造された均質膜であり、基材とバインダーに PVC を含んでいる AMX、CMX を取り上げる。

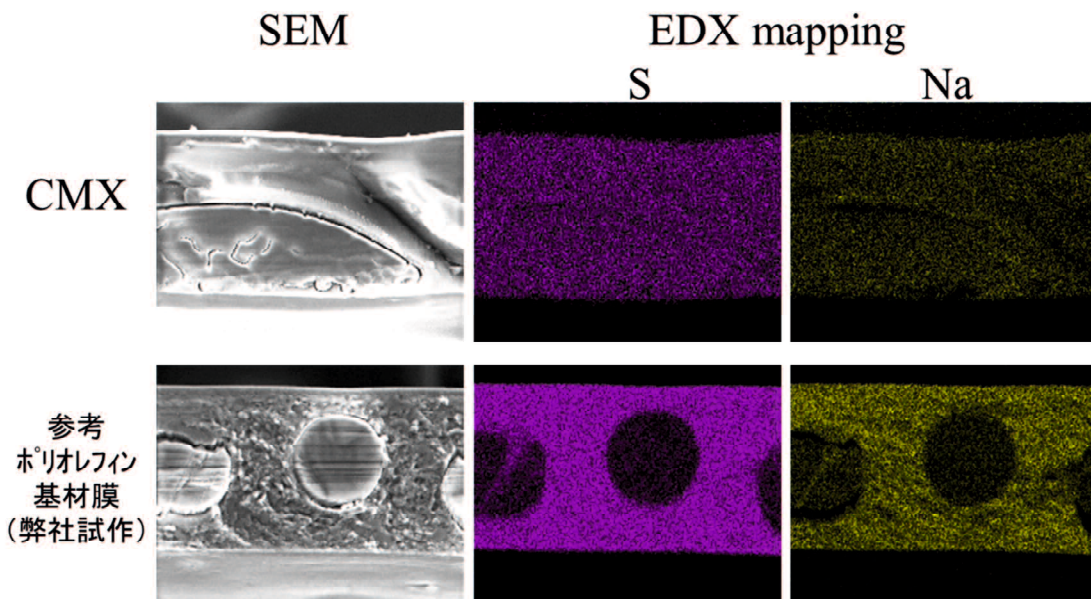


図 1.5 CMX (PVC 基材膜)、ポリオレフィン基材膜の断面写真 (SEM 像、EDX mapping 像 (S, Na))

## 1.5 本研究を始めた動機、IEM の劣化における課題

工業的プロセスは、導入当初に得られる製品品質、性能、原単位が優れていることはもちろん重要ではあるが、それらが長期間にわたって安定的に生産できることが特に重要である。IEM を使用する ED プロセスも例外ではない。そのため、定期的な、あるいは予防的なメンテナンスを行うことが推奨される。

特に、ED プロセスでは、使用される陰イオン交換膜(AEM)が処理対象液やその中にある不純物などによってファウリングすると、AEM の電気抵抗が増加するために、電力原単位が悪化し、運用コストが増えるだけでなく、AEM の寿命自体も短くしてしまう重大な問題となる[40]。したがって、耐ファウリング AEM の開発[40,43,44]や、最適な前処理等のファウリング対策が重要である。

商業的には、ED 性能を回復させるために、アルカリ溶液のような化学薬品を用いた Cleaning In Place(CIP: 定位置洗浄:すなわち、分解せずにEDスタックの内側を洗浄する)を用いることが多い。ただし、この洗浄において使用する薬品、例えばアルカリによって AEM の性能が低下する場合も見られ、ED の性能が完全に回復した場合でも、AEM の寿命が短くなることもある[45]。

一方、期せずしてアルカリの影響を受ける場合がある。積層されている AEM と CEM の間には流路を確保するためにスペーサーが設けられているが、まず、汚染物質等によるスペーサーの詰まりが、安定運転を妨げる問題の 1 つとして挙げられる。具体的には、ポンプのエネルギーの増加による運用コストの上昇である。また、詰まりが進めば、流路内の液の流れが不均一になったり、通電面に供給される液量が不足するようになると、移動できるイオンがなくなってしまうことが起こる。これを過脱塩と呼ぶ。移動できるイオンがなくなると、水の解離が促進される。当業界では、「水解」または「水分裂」と呼ぶ現象である。

$\text{H}_2\text{O}$  はもともと式(1-1)で表されるように、 $\text{H}^+$ と $\text{OH}^-$ に解離し、その解離定数は式(1-2)で表される。

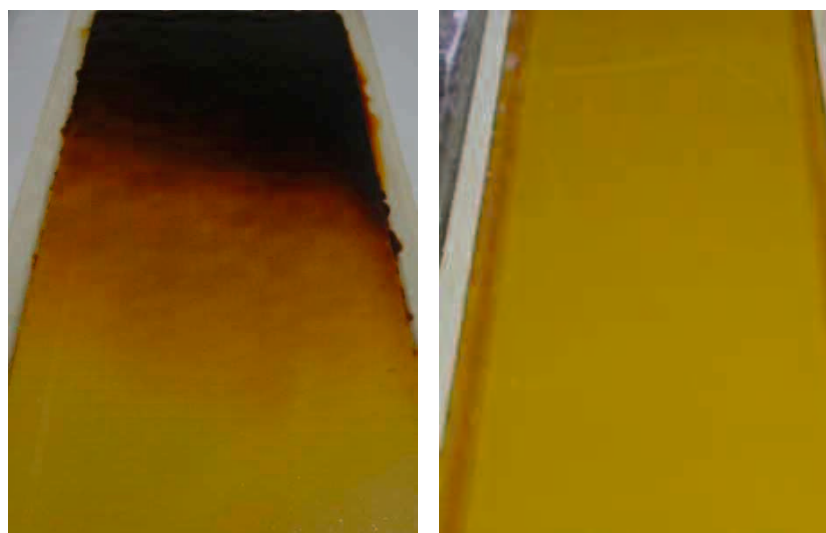


$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (1-2)$$

過脱塩時は  $\text{OH}^-$ が陽極へ、 $\text{H}^+$ が陰極へ引かれるため、イオン交換膜の界面では、この平衡式が右に移動し続ける。AEMの界面で起こりやすくとされ、その場合、AEMの内部に $\text{OH}^-$ が移動し、脱塩液は $\text{H}^+$ がリッチになって出てゆく。ここで発生したアルカリによって、特に AEM は予期せぬアルカリ劣化を受けることがあるのである。

筆者は、株式会社アストムに勤めている。顧客の現場でトラブルが発生した際、装置内で使われていた膜(戻り膜と呼ぶ)を採取して分析し、異常の原因を解明し、予防策等を提言することを主な任務としている。

就任当初、出会ったのが、図 1-6 の戻り膜である。排水処理の脱塩の現場で 8 年間運転してきた一對の AMX と CMX であった。本来、無色透明である AMX が紫色に変色していた。しかし、その隣にあった CMX は元の状態とほぼ変わらないように見えた。「いったい何が起こったのか?、なぜ AMX だけ色が変わるのか?、物性にはどのような影響があるのか?」と、疑問に思ったのが、本研究を開始する動機であった。社の先輩に訊くと、「AMX の色の変化は「アルカリ焼け」と呼んでいる。過脱塩が起こって水解が発生し、生じたアルカリで AMX の塩ビが脱塩酸分解しポリエチンができて紫色になってゆくと聞いている。CMX がそうならない理由は明確でない。AMX の性能への影響も、電気抵抗が下がる時もあるし、上がる時もありで良くわかっていない。」ということだった。筆者は、こうして、予定している CIP 以外に、予期せず、膜がアルカリ劣化を受けることを知った。



AMX

CMX

図 1-6 排水処理工程で 8 年間、使用された一対の戻り膜 Neosepta® AMX と CMX

## 1.6 アルカリとの接触による IEM 劣化に関する先行技術の調査

AEM はアルカリによって劣化することは知られていた。以下、アルカリによる IEM (AEM だけでなく CEM も含め、PVC の有無によらず) への影響に関する先行文献を整理してみた。

Kneifel ら[46]は、アルカリとの接触とそれに続く AEM の性能低下のメカニズムを理解するために、25°C の 0.1 N NaOH 溶液に市販の複数の IEM (CMV、AMV、MC 3142、MA 3148、C66-5T、および AF-4T) を最長 5 年間浸し、その変化を調べた。その結果、選択透過性、膜抵抗、イオン交換容量 (IEC) などの膜特性が変化してゆき、その性能低下は IEM のタイプに強く依存しており、C66-5T のみが 0.1N NaOH 溶液中で良好な安定性を示したことを報告している。

Sata ら[47]は、イオン交換基と基材が異なる数種類の市販の IEM を 25~75°C の 3~9 N の NaOH 溶液に約 11 日間浸し、膜特性の変化を調べた。電気抵抗のわずかな増加およびイオン交換容量 (IEC) の有意な減少が観察された。そして、膜が 3 つの理由で劣化すると考えた。: 基材の劣化、アニオン交換基が結合しているポリマーマトリックスの分解、およびアニオン交換基の分解である。

Choi ら[48]は、ED の極限電流密度で水が分裂することによって発生するアルカリによって引き起こされる AEM の構造変化を評価し、AEM の第四級アンモニウムから第三級アミンへの構造変化を観察した。

Komkova ら[49]は、イオン交換サイトの長さが異なるいくつかの AEM を製造し、それらを 40°C の 2 M NaOH 溶液に 15 日間浸した。彼らは、イオン交換部位が長いほど、IEC、含水率、導電率、およびイオンの選択性の低下がより穏やかであることを見出した。

Vega ら[50]は、5 種類の市販の AEM を  $1 \times 10^{-4}$  M または 1 M の KOH 溶液に 30 日間浸漬したところ、これらの高アルカリ環境では求核攻撃とホフマン消去機構によって劣化が起こることを報告した。

上述してきた研究はいずれも、市販または手作りの IEM を実験室でアルカリ浸漬した場合の性能低下について報告していた。

一方、Dammak、Grande のグループは、商業ベースの ED 装置で使用された IEM の劣化メカニズムを調べ報告してきている[45、51-55]。

Ghalloussi ら[51-53]は、使用済み IEM を SEM、FT-IR および EDX によって、構造変化、ならびに市販の

AEM および食品工業用 ED アプリケーションで 2 年間使用される CEM の物理化学的特性 (IEC、膜抵抗、イオン選択透過性、引張強度など) を調査した。また、酸化剤を希釈したものを ED スタックの洗浄や消毒に使用できる可能性があることを報告している[51]。さらに、彼らは、AEM 中で、脱塩酸による塩ビの分解とポリマーマトリックスの分解により著しい性能低下が起こることを見出した。

Vasquez ら[45]は、ホエーの脱ミネラルのための ED プロセスで 1000 時間稼働していた AMX-SB (ASTOM 製) の性能低下の時間依存性を調べた。彼らは、AEM の性能低下は主に 3 つのステップで起こることを明らかにした: (1) Fouling による対イオン移動度の低下、(2) 膜マトリックス内の PVC バインダーの損失による膜劣化、および (3) 含水率、韌性および選択性の劇的な変化である。

彼らの最新の研究では、AEM の 4 級アンモニウム基の存在下で、CIP 処理中のアルカリとの接触によって PVC の脱塩酸がまず起こり、ポリエー形成から性能低下が起こる詳細なメカニズムを提案した。結果として、AEM の性能低下は、主に PVC の脱塩酸およびイオン交換部位の劣化に起因し得る。さらに、CIP のシミュレーションとして溶液を定期的に変更すると、AEM の対イオンが Cl と OH の交換が繰り返される結果、膨張 - 収縮を繰り返す。それゆえ、PVC はイオン交換ポリマーによって機械的に押し込まれ、それが分子絡み合いの弱体化を引き起こす。イオン交換ポリマーは膨潤し、それによりナノキャビティまたはボイドを形成する。これと対照的に、不均質 AEM の場合、そのような劣化は発生しないと報告している[54]。

このように、AEM へのアルカリ劣化に関しては、いくつかのメカニズムが提言されてきた。

(1) 高濃度のアルカリ溶液中での陰イオン交換基 (第 4 アンモニウム基) の分解。この場合、AEM の荷電基が失われるために、イオン輸送能力が低下し、抵抗が上がる。[47]

(2) 基材およびバインダーに PVC を含む場合、PVC の脱塩酸が生じるが、このとき、第 4 級アンモニウム基は PVC の脱塩酸の触媒として作用し、ポリエーが生成する。AEM の電気的性能は最終的に低下してしまう[54]。

また、機械的強度については以下のような報告がある。逆に筆者の知る限り、これら以外の研究では強度に関する記述はほとんど見られない。

上述の Sata[47]は、試験的に作成したクロルメチル化ポリスルホン製アニオン交換膜の Mullen 破裂強度が、アルカリ浸漬試験後に 1/3 以下に低下したことを報告している。

また、L.Dammak、D.Grande らの研究チームの一連の研究で彼らは強度についても検討している[45,51-55]。

R. Ghalloussi らは、食品実電槽で 2 年稼働したアストムのアニオン交換膜、カチオン交換膜のヤング率、破断強度を調べ、それぞれのヤング率が初期膜の 4%、6% と著しく低下、それぞれの破断強度も初期膜の 63%、13% まで低下していることを示した[51]。両方の膜とも PVC 布を基材としているが、PVC 織布からの剥離とスルホン化ポリスチレン本体の劣化が生じていることを、SEM の観察で示した[52]。

W.G.Vasquez らは、特にアニオン交換膜に着目し、AMX-SB を装着した ED 実機で、ホエーの脱塩を数千時間行って「膜の寿命」に到達するまでの膜の劣化状況を調査した。止める時間の 45%、70%、100% の各時点で膜を採取し、引張強度測定を行い、ヤング率が初期膜の 80%、破断伸度が 42%、SS カーブの下の面積が 24% にそれぞれ低下し、rigid and tough から rigid and brittle に変化してゆくことを示した。また、PVC 基材からなる PS-DVB イオン交換膜は、複合体であって、その SS カーブは PVC そのもの、PS-DVB 共重合体そのものの SS カーブとは全く異なることも確認した[45]。

さらに、均質膜 AMX-SB、CMX-SB を常温で、濃度は 2M の NaOH と HCl に、700 時間まで浸漬した場合の SS カーブの変化を観察した。さらに、現場の洗浄サイクルシミュレーションとして 40°C で、0.1M NaOH 30 分⇒水洗⇒0.1M HCl 30 分⇒水洗のサイクルを 400 回まで負荷した場合についても SS カーブの変化を観察した。常温 2M NaOH の場合、AMX-SB は時間経過とともに応力も伸度も低下してゆくが、CMX-SB はほとんど変化し

なかった。これはアルカリが存在しても触媒として働く 4 級アンモニウム基が存在しないためと考えた。常温 2M HCl の場合、AMX-SB の SS カーブはほとんど変化しなかった。酸アルカリ洗浄サイクルの場合、濃度は低かったにもかかわらず AMX-SB の SS カーブの変化はアルカリのみの場合よりもひどかった。一方、CMX-SB ではほとんど変化しなかった。AMX-SB ではアルカリ浸漬の場合の対イオンが OH<sup>-</sup>、酸浸漬の場合の対イオンが Cl<sup>-</sup> になり、膨潤収縮が繰り返される。アルカリとの接触による塩ビの脱塩酸による改質に加えて、膨潤収縮が起こるために、機械的な強度の低下がより速く起こるものと考えた。一方、比較対照として試験した不均質アニオン交換膜 MA-12 の場合、2M NaOH、2M HCl いずれの場合も 700h までに応力も伸度も低下した[54]。

彼らは、また、有効塩素濃度 0.1%、pH=8 の次亜塩素酸ナトリウム水溶液に、アニオン交換膜とカチオン交換膜を最高 700 時間まで浸漬し、その劣化メカニズムを解析するモデル試験を行った。均質膜と不均質膜を材料とし、均質膜はアストムの AMX-SB、CMX-SB、不均質膜としてロシアの Shchekinoazot 社製の MA-41、MK-40 を使用した。この中で引張試験を行い、AMX-SB はヤング率、破断伸度ともに低下したが、不均質膜 MA-41 はヤング率は低下するものの破断伸度は逆に上がって行った。MA-41 ではもろいイオン交換樹脂がなくなり、ポリエチレンそのものの強度特性が現れたのに対して、AMX-SB では PS-DVB だけでなくポリマーバインダーも失われたため弱くなったと考察している[55]。

## 1.7 これまでの研究で行われてこなかったこと

筆者の知る限り、基材とバインダーに PVC を含む AEM、CEM がアルカリ劣化をうけたとき、接触するアルカリの条件と、その結果として生じる膜の化学構造や性能の変化について、体系的な調査はなかった。

そこで、第一に、基材とバインダーに PVC を含む AMX、CMX について、アルカリとの接触条件(温度、濃度、時間)、その結果得られた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把握することで、どのような条件でどの程度の性能劣化が生じるのか把握し、AMX と CMX でその変化が違うのはなぜか、メカニズムの理解を深めようと考えた。

一方、現場で起こった異常現象が深刻で、CIP で解決されない場合、ED スタックを解砕する必要がある。サプライヤーに返送する場合もあるが、直ちに復旧したい場合は現場で解砕することもできる。解砕によって、異常現象がどのように起こったのか推測することができ、必要であれば IEM およびスパーサーの汚れを直接除去したり、交換をすることもできる。例えば、図 1-6 に示した AMX の場合、テクニカルサービスマンは、AMX に何か好ましくない状況が起こったことはわかるだろう。

彼は次に、「この変色した AMX をこの先も継続的に使用できるかどうか判断」しなければならない。そのためには、AMX の電気性能を測定できるように膜の一部を切り出して、ラボに持ち帰って評価しなければならない。その結果、たちどころに数日間をロスしてしまう。さらに悪いことに、その測定の結果、「この膜はまだ十分に使える」とわかって、もはや切り出してしまったため膜は廃棄されるしかない。したがって、変色しており、劣化している可能性のある AMX が使えるかどうか適切に決定するためには、現場のその場での評価(DIP: Diagnosis In Place)、非破壊で行える迅速な検査(NDI: Non-destructive Inspection)が必要である。しかしながら、膜の化学構造の変化と電気的および機械的性能の関係に関する知見はなかった。

そこで、第二に、劣化のメカニズムに沿った指標であり、かつ非破壊で評価できる指標を見出し、それが電気化学的特性と強い相関を示すものであれば、予め検量線を作成しておくことで、物性推定が可能となると考えた。

本研究はこれら 2 つの課題に挑むものである。

## 1.8 各章で検討すること

第2章では、まず、PVCを基材およびバインダーとして含有する市販のAEM(Neosepta®AMX、Astom Corp. 製、日本)を用いて、種々の温度(40、60、80°C)、種々のNaOH濃度(0M(脱イオン水)、0.01M、0.1M、1M)で、浸漬時間(3時間、24時間、168時間)を体系的に変えたアルカリ浸漬試験を行い、得られた膜の化学構造変化、諸物性の中で特に「電気化学的特性」を評価する。

アルカリとの接触でどのような化学構造変化が起こっているのかを理解する。その上で、化学構造変化を定量化する指標を見出し、電気化学的特性との相関を探る。強い相関を見出すことができれば、物性推定法を開発できる可能性が得られる。

第3章では、第2章で見出した物性推定法をさらに具体的にするために、反射型、ハンドヘルド型などの光学装置を試す。ハンドヘルド型装置で化学構造変化を測定し、予め作成した検量線を用いれば、メンテナンスの現場にてきわめて迅速に、かつ非破壊で、電気化学的特性をある程度の信頼性のもとで推定することができる。

第4章では、現場での経験でアルカリ劣化しにくいとされるCEMに着目し、第2章でAMXで行った体系的アルカリ浸漬試験を、市販CEM(Neosepta®CMX、Astom Corp. 製、日本)に対して行う。そのうえで、なぜ、CEMではアルカリ劣化しにくいのか、AEMと何が違うのかを理解するための実験を行い考察する。

第5章では、特にAEMに注目し、アルカリとの接触の「機械強度特性」への影響を調べる。当業界では機械強度として破裂強度が代表的だが、引張試験との相関を検討する。次に、化学構造変化についてさらに検討を深めるためにソックスレー抽出でアルカリ劣化膜中の塩ビ成分を抽出しどのような化学構造変化が起こっているのかを探る。さらに、複合体モデルで強度の変化を説明する。最後に、非破壊的な手法で強度を推定する方法を検討する。

第6章では、特にAEMに着目し、バインダーがPVC(市販品AMX)でなくNBRとなった場合(試験膜AEM-1)、バインダー種の違いが電気化学的特性、機械的強度特性にどのように寄与するのかを探る。

表 1-1 に各章で取り扱う膜種と課題をまとめた。また、図 1-7 に検討概念図を示した。

表 1-1 本論文の構成 (数字は「章」)

	銘柄	基材	バインダー	電気特性		機械特性	
				影響	推定	影響	推定
Anion	AMX	PVC	PVC	2	2 3	5	5
	AEM-1		NBR	6	—	6	—
Cation	CMX		PVC	4	—	—	—

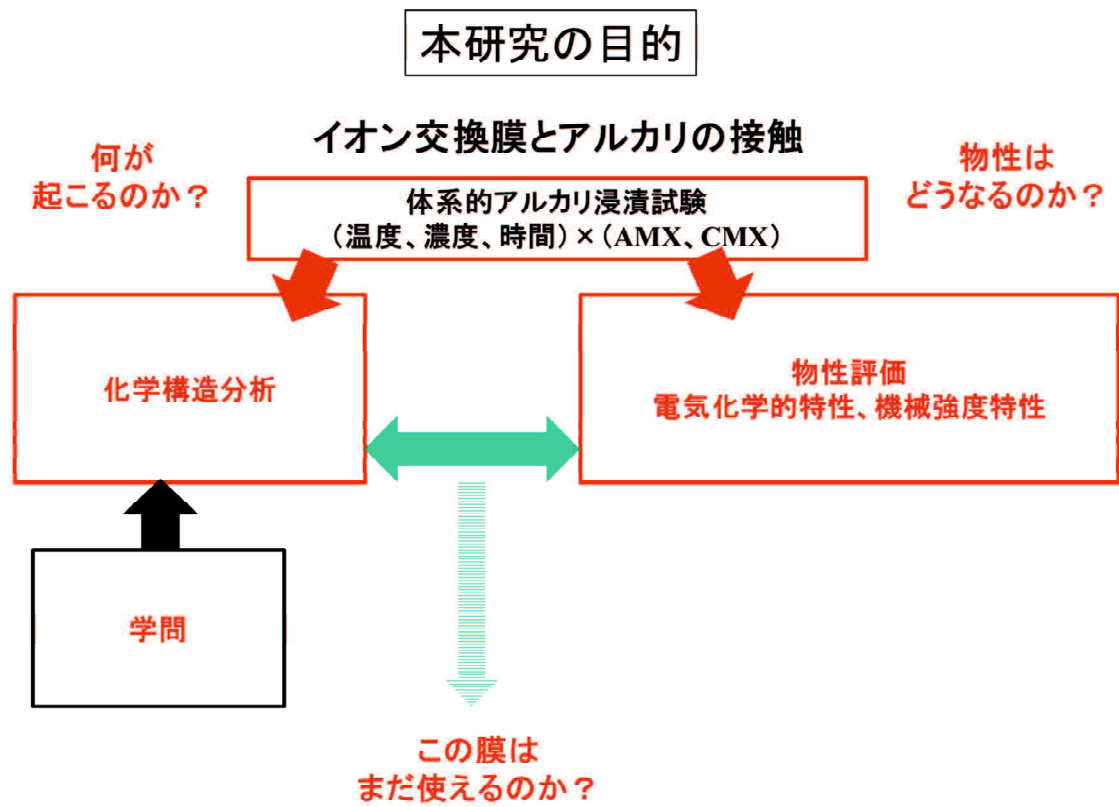


図 1-7 検討概念図



## 1-9 第1章の参考文献 References

- [1] 八幡屋 正、エンジニアのためのイオン交換膜 共立出版(株) (1982)
- [2] 土井 正一、食品分野におけるイオン交換膜電気透析法の応用—他の分離技術との比較、化学装置、p.34、2015年6月号(2015)
- [3] H. Strathmann, Ion-exchange membrane separation processes, Elsevier, Amsterdam (2004)
- [4] H. Strathmann, Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, *Desalination* 264 (2010) 268-288.
- [5] T. Xu, Ion exchange membranes: State of their development and perspective, *J. Membr. Sci.* 263 (2005) 1–29.
- [6] Y. Tanaka, Ion exchange membranes fundamentals and applications second edition, Elsevier, Amsterdam (2015)
- [7] 阿部 剛士、挑戦するイオン交換 V バイポーラー膜を利用した電気透析技術、第32回イオン交換セミナー講演要旨集、p.16、(2019)
- [8] X.-Y. Nie, S.-Y. Sun, X. Song, J.-G. Yu, Further investigation into lithium recovery from salt lake brines with different feed characteristics by electrodialysis, *J. Membr. Sci.* 530 (2017) 185-191.
- [9] C.W. Hwang, M.H. Jeong, Y.J. Kim, W.K. Son, K. Kang, C.S. Lee, T.S. Hwang, Process design for lithium recovery using bipolar membrane electrodialysis system, *Sep. Purif. Technol.* 166 (2016) 34-40.
- [10] S. Bunani, K. Yoshizuka, S. Nishihama, M. Arda, N. Kabay, Application of bipolar membrane electrodialysis (BMED) for simultaneous separation and recovery of boron and lithium from aqueous solutions, *Desalination* 424 (2017) 37-44.
- [11] M. Peraki, E. Ghazanfari, G. F. Pinder, T. L. Harrington, Electrodialysis: An application for the environmental protection in shale-gas extraction, *Sep. Purif. Technol.* 161 (2016) 96-103.
- [12] M. Haddad, S. Mikhaylin, L. Bazinet, O. Savadogo, J. Paris, Electrochemical acidification of Kraft black liquor by electrodialysis with bipolar membrane: Ion exchange membrane fouling identification and mechanisms, *J. Colloid. Interface. Sci.* 488 (2017) 39-47.
- [13] I. Taniguchi, T. Yamada, Low energy CO<sub>2</sub> capture by electrodialysis, *Energy Procedia* 114 (2017) 1615-1620.
- [14] S. Dara, M. Lindstrom, J. English, A. Bonakdarpour, B. Wetton, D. P. Wilkinson, Conversion of saline water and dissolved carbon dioxide into value-added chemicals by electrodialysis, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 19 (2017) 177-184.
- [15] M. Turek, K. Mitko, E. Laskowska, Comments on the ‘Electrodialysis aided desalination of crude glycerol in the production of biodiesel from oil feed stock’, *Desalination* 384 (2016) 78-80.
- [16] P. Vadthya, A. Kumari, C. Sumana, S. Sridhar, Electrodialysis aided desalination of crude glycerol in the production of biodiesel from oil feed stock, *Desalination* 362 (2015) 133-140.
- [17] S. Annamalai, M. Sundaram, M. P. Curras, Integrated approach of chemical and electrodialysis process in textile effluent contaminated groundwater for irrigation, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2017) 3190-3200.
- [18] K. Wei, C. Shen, W. Han, J. Li, X. Sun, J. Shen, L. Wang, Advance treatment of chemical industrial tailwater by integrated electrochemical technologies: Electrocatalysis, electrodialysis and electro-microfiltration, *Chemical Engineering Journal* 310 (2017) 13-21.

- [19] J. Xu, X.-F. Su, J.-W. Bao, H.-J. Zhang, X. Zeng, L. Tang, K. Wang, J.-H. Zhang, X.-S. Chen, Z.-G. Mao, A novel cleaner production process of citric acid by recycling its treated wastewater, *Bioresource Technology* 211 (2016) 645-653
- [20] M.-S. Kim, J.-G. Na, M.-K. Lee, H. Ryu, Y.-K. Chang, J. M. Triolo, Y.-M. Yun, D.-H. Kim, More value from food waste: Lactic acid and biogas recovery, *Water Res.* 96 (2016) 208-216.
- [21] Y. Wang, W. Li, H. Yan, T. Xu, Removal of heat stable salts (HSS) from spent alkanolamine wastewater using electro dialysis, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 57 (2018) 356–362.
- [22] S. Frioui, R. Oumeddour, S. Lacour, Highly selective extraction of metal ions from dilute solutions by hybrid electro dialysis technology, *Sep. Purif. Technol.* 174 (2017) 264-274.
- [23] S. Pelletier, É. Serre, S. Mikhaylin, L. Bazinet, Optimization of cranberry juice deacidification by electro dialysis with bipolar membrane: Impact of pulsed electric field conditions, *Sep. Purif. Technol.* 186 (2017) 106-116.
- [24] E. Serre, E. Rozoy, K. Pedneault, S. Lacour, L. Bazinet, Deacidification of cranberry juice by electro dialysis: Impact of membrane types and configurations on acid migration and juice physicochemical characteristics, *Sep. Purif. Technol.* 163 (2016) 228-237.
- [25] Y. Mei, C.Y. Tang, Recent developments and future perspectives of reverse electro dialysis technology: A review, *Desalination* 425 (2018) 156–174.
- [26] R.A. Tufa, S. Pawlowski, J. Veerman, K. Bouzek, E. Fontananova, G. di Profio, S. Velizarov, J.G. Crespo, K. Nijmeijer, E. Curcio, Progress and prospects in reverse electro dialysis for salinity gradient energy conversion and storage, *Appl. Energy* 225 (2018) 290–331.
- [27] S. Mehdizadeh, M. Kuno, M. Yasukawa, Y. Kawabata, M. Higa, Evaluation of Energy Harvesting from Discharged Solutions in a Salt Production Plant by Reverse Electro dialysis (RED), *Desalination* 467 (2019) 95–102.
- [28] T. Abo, S. Mehdizadeh, Y. Kakihana, M. Yasukawa, M. Higa, Power generation performance of a pilot-scale reverse electro dialysis (RED) stack, *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, 73 (2019) 96–97.
- [29] S. Mehdizadeh, M. Yasukawa, T. Abo, Y. Kakihana, M. Higa, Effect of spacer geometry on membrane and solution compartment resistances in reverse electro dialysis, *J. Membr. Sci.* 572 (2019) 271–280.
- [30] N.D. Pismenskaya, E.D. Melnikova, O.A. Rybalkina, V.V. Nikonenko, The Impact of Long-Time Operation of an Anion-Exchange Membrane AMX-Sb in the Electro dialysis Desalination of Sodium Chloride Solution on the Membrane Current–Voltage Characteristic and the Water Splitting Rate, *Membr. Membr. Technol.* 1 (2019) 88–98.
- [31] O.A. Rybalkina, K.A. Tsygurina, V.V. Sarapulova, S.A. Mareev, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, Evolution of Current–Voltage Characteristics and Surface Morphology of Homogeneous Anion-Exchange Membranes during the Electro dialysis Desalination of Alkali Metal Salt Solutions, *Membr. Membr. Technol.* 1 (2019) 107–119.
- [32] E.E. Nevakshenova, V.V. Sarapulova, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, Application of Sodium Chloride Solutions to Regeneration of Anion-Exchange Membranes Used for Improving Grape Juices and Wines, *Membr. Membr. Technol.* 1 (2019) 14–22.

- [33] O.A. Rybalkina, K.A. Tsygurina, E.D. Melnikova, G. Pourcelly, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, Catalytic effect of ammonia-containing species on water splitting during electrodialysis with ion-exchange membranes, *Electrochim. Acta* 299 (2019) 946–962.
- [34] A.E. Kozmai, V.V. Nikonenko, S. Zyryanova, N.D. Pismenskaya, L. Dammak, A simple model for the response of an anion-exchange membrane to variation in concentration and pH of bathing solution, *J. Membr. Sci.* 567 (2018) 127–138.
- [35] D.A. Vermaas, M. Saakes, K. Nijmeijer, Power generation using profiled membranes in reverse electrodialysis, *J. Membr. Sci.* 385 (2011) 234–242.
- [36] R. Kiyono, G.H. Koops, M. Wessling, H. Strathmann, Mixed matrix microporous hollow fibers with ion-exchange functionality, *J. Membr. Sci.* 231 (2004) 109–115.
- [37] Home Page of ASTOM Corporation, Japan. <http://www.astom-corp.jp/>, 2019 (accessed 09 Oct. 2019).
- [38] L. Vobecká, M. Svoboda, J. Beneš, T. Belloň, Z. Slouka, Heterogeneity of heterogeneous ion-exchange membranes investigated by chronopotentiometry and X-ray computed microtomography, *J. Membr. Sci.* 559 (2018) 127–137.
- [39] N.D. Pismenskaya, E.V. Pokhidnia, G. Pourcelly, V.V. Nikonenko, Can the electrochemical performance of heterogeneous ion-exchange membranes be better than that of homogeneous membranes?, *J. Membr. Sci.* 566 (2018) 54–68.
- [40] N. Tanaka, M. Higa, Organic fouling properties of anion-exchange membranes with various electrodialysis conditions, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.* 65 (2011) 362–363.
- [41] Y. Mizutani, R. Yamane, H. Ihara, H. Motomura, Studies of ion exchange membranes. XVI. The preparation of ion exchange membranes by the “Paste Method”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 36 (1963) 361–366.
- [42] Y. Mizutani, R. Yamane, H. Motomura, Studies of ion exchange membranes. XXII. Semicontinuous preparation of ion exchange membranes by the “Paste Method”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38 (1965) 689–694.
- [43] N. Tanaka, M. Nagase, M. Higa, Preparation of aliphatic-hydrocarbon-based anion-exchange membranes and their anti-organic-fouling properties, *J. Membr. Sci.* 384 (2011) 27–36.
- [44] N. Tanaka, M. Nagase, M. Higa, Organic fouling behavior of commercially available hydrocarbon-based anion-exchange membranes by various organic-fouling substances, *Desalination* 296 (2012) 81–86.
- [45] W. Garcia-Vasquez, L. Dammak, C. Larchet, V. Nikonenko, N. Pismenskaya, D. Grande, Evolution of anion-exchange membrane properties in a full scale electrodialysis stack, *J. Membr. Sci.* 446 (2013) 255–265.
- [46] K. Kneifel, K. Hattenbach, Properties and long-term behavior of ion exchange membranes, *Desalination* 34 (1980) 77–95.
- [47] T. Sata, M. Tsujimoto, T. Yamaguchi, K. Matsusaki, Change of anion exchange membranes in an aqueous sodium hydroxide solution at high temperature, *J. Membr. Sci.* 112 (1996) 161–170.
- [48] J.-H. Choi, S.-H. Moon, Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties, *J. Colloid Interface Sci.* 265 (2003) 93–100.
- [49] E.N. Komkova, D.F. Stamatialis, H. Strathmann, M. Wessling, Anion-exchange membranes containing diamines: preparation and stability in alkaline solution, *J. Membr. Sci.* 244 (2004) 25–34.
- [50] J.A. Vega, C. Chartier, W.E. Mustain, Effect of hydroxide and carbonate alkaline media on anion exchange membranes, *J. Power Sources* 195 (2010) 7176–7180.

- [51] R. Ghalloussi, W. Garcia-Vasquez, N. Bellakhal, C. Larchet, L. Dammak, P. Huguet, D. Grande, Ageing of ion-exchange membranes used in electro-dialysis: Investigation of static parameters, electrolyte permeability and tensile strength, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 270-275.
- [52] R. Ghalloussi, W. Garcia-Vasquez, L. Chaabane, L. Dammak, C. Larchet, S.V. Deabate, E. Nevakshenova, V. Nikonenko, D. Grande, Ageing of ion-exchange membranes in electro-dialysis: A structural and physicochemical investigation, *J. Membr. Sci.* 436 (2013) 68-78.
- [53] R. Ghalloussi, L. Chaabane, C. Larchet, L. Dammak, D. Grande, Structural and physicochemical investigation of ageing of ion-exchange membranes in electro-dialysis for food industry, *Sep. Purif. Technol.* 123 (2014) 229–234.
- [54] W. Garcia-Vasquez, L. Dammak, C. Larchet, V. Nikonenko, D. Grande, Effects of acid-base cleaning procedure on structure and properties of anion-exchange membranes used in electro-dialysis, *J. Membr. Sci.* 507 (2016) 12-23.
- [55] W. Garcia-Vasquez, R. Ghalloussi, L. Dammak, C. Larchet, V. Nikonenko, D. Grande, Structure and properties of heterogeneous and homogeneous ion-exchange membranes subjected to ageing in sodium hypochlorite, *J. Membr. Sci.* 452 (2014) 104-116.

## 第2章 塩ビ含有アニオン交換膜の電気化学的特性のアルカリ劣化

### 2.1 第2章の要旨

工業用電気透析(ED)プロセスでは、長期間にわたって安定した信頼できる運転を確実にするために、陰イオン交換膜(AEM)の付着物を洗浄する目的で、定位置洗浄(CIP)などのアルカリ洗浄プロセスをしばしば使用する。しかしながら、アルカリ CIP は、特に、基材および/またはバインダーとしてポリ塩化ビニル(PVC)を含有するAEMについてその性能低下を引き起こす。

アルカリとの接触とAEMの性能低下との関係を定量的に明らかにするために、PVCを含有する市販のAEMとしてNeosepta® AMXを用いて、種々の温度およびNaOH濃度で、浸漬時間を変えてアルカリ浸漬試験を行った。その結果、浸漬温度が高いほど、アルカリ濃度が高いほど、短時間で変色が起こった。(図2A)その変色を600nmの可視光吸光度で定量化することができた。(図2B)

それらの条件で得た試験片の電気化学的および機械的特性評価により、AEMのヤング率の減少およびそれに伴う含水率の増加、AEMの電気抵抗(図2C)およびプロトン透過阻止率の減少につながることをモデルで説明した。

可視光スペクトル、ATR-FTIR およびXRF分析は、アルカリによるAEM中のPVCの脱塩酸およびポリエンの生成を、光学顕微鏡観察からは、基材およびバインダー中にポリエンが生成されたことが示された。

さらに、可視光吸光度とAEMの電気抵抗にはきわめて強い相関が得られ、可視光吸光度から電気抵抗などを推定できることを示した。(図2D)

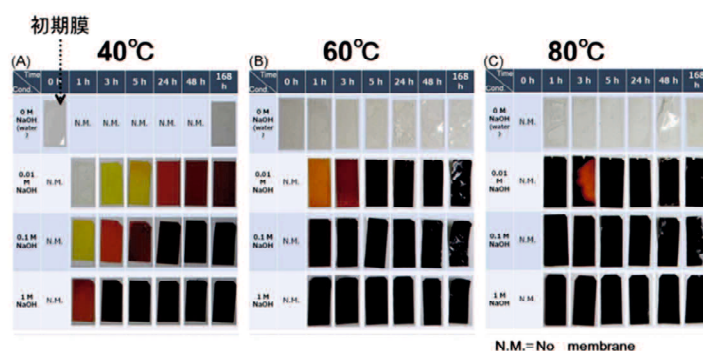


図2A AMXの浸漬試験での色の变化

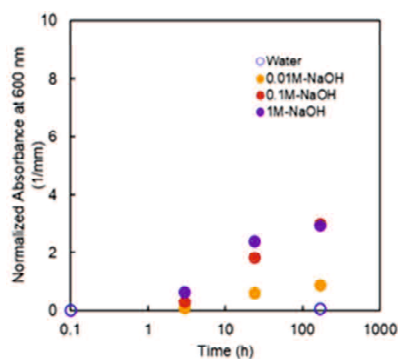


図2B AMXの正規化可視光吸光度

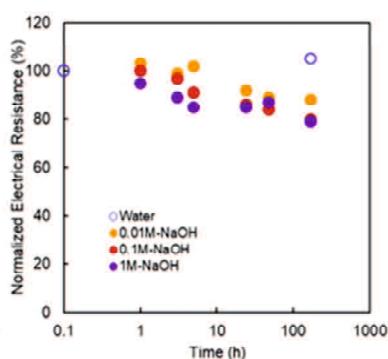


図2C AMXの正規化電気抵抗

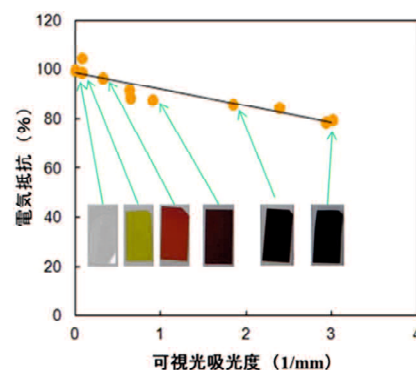


図2D 吸光度から電気抵抗の推定方法

## 2.2 緒言

第1章で述べてきたように、IEMの劣化については様々な研究者の報告がある。IEMおよびED設備のサブライヤーは、商業用EDプラントの安定運転のため、膜劣化メカニズムを理解し、そのメカニズムに基づき、適切な対応をとる必要がある。この目的のために、第2章では、膜性能の劣化状態を推測するための非破壊検査法の確立を目指し、諸物性の相関を探ることを目的とする。

すなわち、本研究では、基材およびバインダーとしてPVCを含有し、ペースト法[1-3]で製造された、市販のAEMを使用し、様々な温度、NaOH濃度、時間で体系的なアルカリ浸漬試験を行い、機械的特性、電気化学的特性を調べる。過去の研究者の論文を参考にしながら、可視光吸光度、ATR-FTIRおよびXRFなどの化学分析を行い、劣化のメカニズムを理解する。そして、アルカリ劣化膜の膜性能を予測するために、アルカリによって引き起こされたAEMの可視光吸光度、XRFでの塩素強度の変化と、AEMの機械的および電気化学的特性の変化との間の相関関係を調べてみる。

## 2.3 実験

### 2.3.1 試薬

1M水酸化ナトリウム(NaOH)溶液を脱イオン水で希釈することによって、所望の濃度の浸漬試験に使用した。本研究で使用した脱イオン水の電気伝導率は約 $5\ \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。必要に応じて、塩酸(HCl)、塩化ナトリウム(NaCl)、硝酸ナトリウム( $\text{NaNO}_3$ )、アンモニア( $\text{NH}_3$ )溶液、および硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )を膜性能評価のために使用した。全ての試薬は和光純薬(日本)から入手し、さらに特段の精製をすることなく使用した。

### 2.3.2 膜

本研究では、市販の均質AEM、Neosepta(登録商標)AMX(株式会社アストム製、日本)を使用した。AMXは工業用AEMの標準グレードである。

### 2.3.3 アルカリ浸漬試験

アルカリ浸漬試験は、0.01M、0.1M、1MのNaOH水溶液を用いて $40^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 、および $80^\circ\text{C}$ で行った。比較のため、NaOHを用いない(脱イオン水を用いた)浸漬試験もまた行った。AMXの最高使用温度は、サブライヤーのカタログでは $40^\circ\text{C}$ と示されている[4]。したがって、 $60^\circ\text{C}$ と $80^\circ\text{C}$ の温度でのテストは、加速試験と位置づけられる。

浸漬試験に先立ち、AMXの試験片を0.5 M NaClに24時間浸漬した。NaCl溶液から取り出した後、それらの表面を脱イオン水ですすぎ、膜表面の余分な水をワイパーで取り除いた。そして、試験片を、予め所定の温度になるように予熱、維持されていた各アルカリ溶液に浸漬した。試験片は3時間、24時間、および168時間で取り出した。なお、色調の観察および電気抵抗の測定は1時間、3時間、5時間、24時間、48時間、および168時間で取り出した。

なお、 $40^\circ\text{C}$ において、0.1M NaOH水溶液で1hのCIP洗浄を週1回行うとした場合、3年に相当するのが168hである。本検討において、この条件で膜がどの程度の劣化をするのか見極めることにする。

試験片を脱イオン水ですすいだ後、1M HClで30分、対イオンをOHからClに交換するとともに酸を中和した。引き続き、脱イオン水ですすいだ後、0.5 M NaCl水溶液で平衡し、貯蔵した。

## 2.3.4 キャラクターゼーション

### 2.3.4.1 光学顕微鏡観察と可視分光光度法 (VIS)

光学顕微鏡としてキーエンス社マイクロスコープ VHX-5000 を用いた。また、可視分光光度計 V-730 (JASCO 製、日本)を用いて 340~800nm の可視光の吸光度を測定した。各サンプルと reference の 600nm における吸光度の測定値の差を求め、これを各サンプルの 600nm における吸光度とした。さらに、膜厚みで割り返し正規化吸光度を求めた。

### 2.3.4.2 ATR-FTIR

FTIR は、Bruker Optics 社の LUMOS を使い、顕微 ATR 法で測定した。分解能は  $4\text{cm}^{-1}$  であった。

FTIR の対象となるすべてのサンプルは予め 0.5 M NaCl 水溶液に浸し、AMX の対イオンが Cl<sup>-</sup>イオンになるようにした。その後、40°C以下で真空乾燥を 4 時間以上実施した。

得られたスペクトルに対して、水蒸気補正、ATR 補正、ベースライン補正を行った。

### 2.3.4.3 XRF

塩素の Ka 線の XRF 強度は、Rigaku 社 ZSX Primus II によって測定した。AMX の対イオンが NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンになるように、すべてのサンプルを NaNO<sub>3</sub> の 0.2 M 水溶液に浸漬した後、40°C以下で 4 時間以上真空乾燥した。

### 2.3.4.4 機械的強度

試験片の機械的強度は引張試験機(テンシロン、A&D 製、日本)を用いて測定した。AMX は異方性の機械的性質を有する。すなわち、縦方向(MD)に沿った引張強度は横方向(TD)に沿った引張強度よりも高い [5]。本研究では、混ざって混乱することのないよう、MD のみ試験片を用意した。応力-ひずみ測定では、有効長 20 mm、幅 10 mm の試験片を毎分 50mm の一定速度で引張った。試験片のヤング率は応力-ひずみ曲線の傾きから算出した。

### 2.3.4.5 イオン交換容量と含水率

試験片を 1M HCl に 2 時間浸漬した後、脱イオン水中に 3 時間浸漬して、固定荷電基の対イオンを塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)にあらためて交換した。その後、ビーカー内の 0.2M の NaNO<sub>3</sub> 溶液に 1 時間浸漬し、試験片中の塩化物イオンを NaNO<sub>3</sub> 溶液中の硝酸イオンと交換した。溶液中の塩化物イオン(Q)のモル数は、0.1M の AgNO<sub>3</sub> を用いた滴定により求めた。引き続き、試験片を 0.5M NaCl 溶液に 2 時間浸漬して対イオンを硝酸イオンから塩化物イオンに交換し、脱イオン水ですすぎ、そして2枚の濾紙の間に置いた。湿潤試験片の重量(Wa)を測定した。その後、試験片を真空オーブン(Yamato Scientific DP-32、日本)中で 60°Cで 4 時間以上乾燥させ、乾燥した試験片の重量(Wb)を測定した。イオン交換容量(IEC)は、膜 1g あたりのミリモル(mmol/g-塩化物イオン型乾燥膜)として表され、以下の式を用いて計算した。

$$IEC = \frac{0.1 \times Q}{Wb} \quad (2-1)$$

試験片中の水分量(WC)は以下の式により算出した。

$$WC = \frac{(Wa - Wb)}{Wb} \quad (2-2)$$

### 2.3.4.6 電気抵抗

膜を通る電気抵抗(「膜抵抗」と呼ぶ。)は、白金黒電極を有する2つのチャンバーからなる自作のアクリルプラスチックセルを使用し、0.5M の NaCl 溶液中で測定した。試験片をチャンバー間に配置し、電気抵抗を 25°Cで

1kHzの交流抵抗(Hioki 3511-50、日本)を用いて測定した(R1)。試験片を取り除いた後、0.5MのNaCl溶液の電気抵抗もブランク値(R0)として測定した。R1とR0の差が膜抵抗(Rm)を与える。

$$R_m = R_1 - R_0 \quad (2-3)$$

#### 2.3.4.7 プロトン透過阻止率

AEMの選択透過性の評価は、白金電極を有する2つのチャンバーからなる自作の亚克力プラスチックセルを使用し、試験片を透過するプロトンの阻止率を測定した。1MのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>および0.25MのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液を、それぞれアノードセルおよびカソードセルに注いだ。測定中は、セルを温調容器に入れ、25°Cに保ちながら、各溶液をマグネチックスターラーで攪拌し、電流密度10A/dm<sup>2</sup>の電流を3600秒間、印加した。アノードセル中のHイオンの数は、試験前(M<sub>1</sub>)および試験後(M<sub>2</sub>)であり、NaOHで滴定した。プロトンイオンのモル数の変化(PR)は以下のように計算した。

$$PR = M_2/M_1 \quad (2-4)$$



## 2.4 結果と考察

### 2.4.1 AMX の膜構造

この研究で使用された AEM、AMX は、クロロメチルスチレン/ジビニルベンゼン(CMS/DVB)マトリックスを有する均質型 AEM である。AEM の階層構造の概略図を図 2-1 に示す。AEM はペースト法[1-3]によって調製され、2つの連続相の複合構造を有する。1つは支持材料(PVC 繊維布)である。もう1つは、微粉末 PVC がバインダーとして均一に分散しているアニオン交換樹脂である。AEM のイオン交換樹脂全体を補強するために PVC 繊維布が使用されている。ペースト法の重合段階で、基材の PVC 繊維を CMS/DVB モノマー中で膨潤させた。したがって、PVC 繊維とポリマー樹脂との絡み合った構造を形成するように、モノマーは PVC マトリックス内で共重合および架橋される。高分子樹脂中には、PVC と架橋 CMS/DVB との相互貫入網目構造(IPN: Interpenetration Network)構造が形成され、次いで、CMS のクロロメチル基とトリアルキルアンモニウムとの反応によってアニオン交換基として第 4 級アンモニウム基が導入される[1]。それ故、陰イオン交換基は、ポリマー樹脂相中だけでなく、PVC 繊維布中にも存在する。AMX の基本特性を表 2-1 に示す[4]。

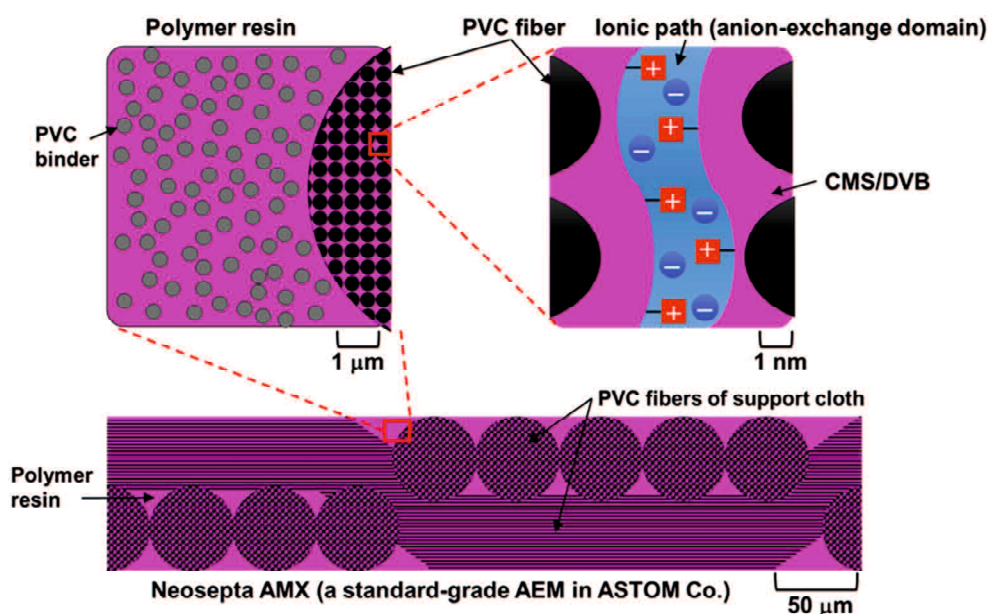


Figure 2-1. Schematic diagram of the hierarchical structure of AMX.

Table 2-1. Fundamental properties of AMX

	Backing cloth	Binder	Thickness (mm)	Electric resistance ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Burst strength (MPa)
AMX	PVC	PVC	0.17	2.3	0.23

### 2.4.2 色の変化

図 2-2 は、さまざまな浸漬時間、NaOH 濃度、および温度での試験片の色の変化を示した。試験を行う前の AMX のブランク片は無色透明であった。アルカリを含まない水中に試験片を浸漬した場合は、80°C の高温でも試験片に色の変化は見られなかった。一方、試験片をアルカリを含む液に浸漬すると、浸漬時間が長くなるにつれて透明試験片の色が徐々に黄色、オレンジ、赤、暗赤色に変化し、やがて暗紫色になった。アルカリ溶液の温度および/または濃度が高いほど、色が濃い紫色に変わるまでの浸漬時間は短くなった。温度が 80°C のとき、0.01M NaOH に 3 時間浸漬しただけの試験片を含む全ての試験片が濃い紫色を示した。

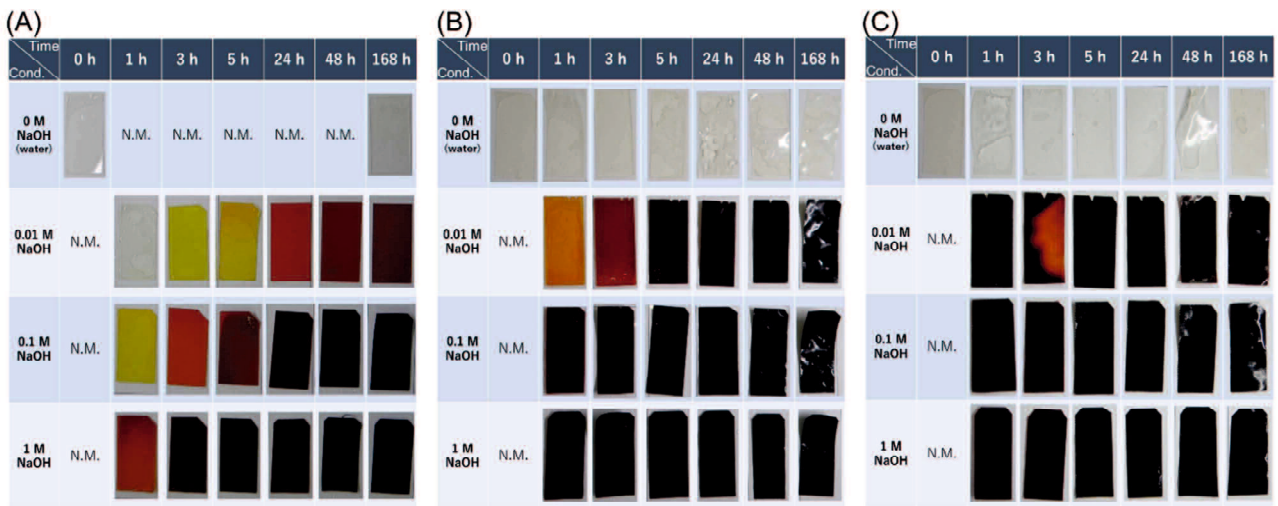


Figure 2-2. Color change of AMX test pieces at various immersion times, NaOH concentrations, and temperatures.

### 2.4.3 光学顕微鏡観察と可視光吸光分析

Vasquez 等による研究によれば、AEM の色の変化は PVC の脱塩酸の結果として起こる[5]。第 4 級アンモニウム基の存在により、アルカリによる AEM のポリマーバインダーである PVC の脱塩酸が促進され、ポリエーレン構造に変化した。

Sata らは、アルカリ浸漬の結果、不活性ポリマーからなる基材の分解が AEM の劣化メカニズムの 1 つであるという仮説を提案した[6]。しかし、著者の知る限りでは、この仮説の検証は行われていなかった。

代表的な 3 つの試験片の断面の写真を図 3(a)に示す。全ての画像において、図 2-1 に示したような PVC 基材の織布構造がポリマー樹脂中に埋め込まれていることが分かる。試料 I の画像は無色透明であり、試料 II は赤、試料 III は濃紫色であった。それぞれ赤と濃い紫色。サンプル II および III における色の変化は膜全体にわたって、すなわちポリマー樹脂相だけでなく基材においても起こった。これは、アルカリ浸漬条件(温度、NaOH 濃度および浸漬時間)にかかわらず、水酸化物イオンによって攻撃されたポリエーレン配列の形成が、ポリマー樹脂相中の PVC バインダーだけでなく PVC 基材中にも生じたことを示す。これは、第 4 級アンモニウム基が上述のように膜全体に分布しているという事実による。したがって、浸漬溶液中の水酸化物イオンは、陰イオン交換基(第 4 級アンモニウム基)の対イオンとして樹脂、基材を問わず膜中に広がり、ポリエーレンの形成を引き起こす。

本研究の目的は、劣化メカニズムの詳細な分析を行うことではなく、特性間の相関関係を得て、AEM の電気化学的特性を推定するための簡単な方法を提案することである。しかし、その推定方法は、劣化以降に基づくものでなければならない。そこで、著者らも、できる限りの化学的分析を行い、劣化メカニズムを推定することにした。

まず、可視光吸光分光分析を行った。代表的な 3 つの試験片のスペクトルを図 3(b)に示す。過去の論文には[7-9]、劣化した PVC 材料の吸光スペクトルは 300~500 nm 付近にいくつかのピークを示すことが記されている。サンプル I では 400nm 未満の光のみが吸収され、したがって、図 3(a)に示すようにサンプルは透明であった。サンプル II では 550nm 未満の波長での吸光度が認められた。したがって、試料の色は赤であった。360nm、390nm および 420nm 付近に 3 つのピークがあるスペクトルが観察された。これらのピークは、ポリエーレンの帰属する吸光度に相当する。さらに、それらのテールが 600nm を超えて伸びている。サンプル III では、ほとんどすべての可視光領域(400~750 nm)の光が吸収されてしまい、約 600nm 以下は飽和していた。

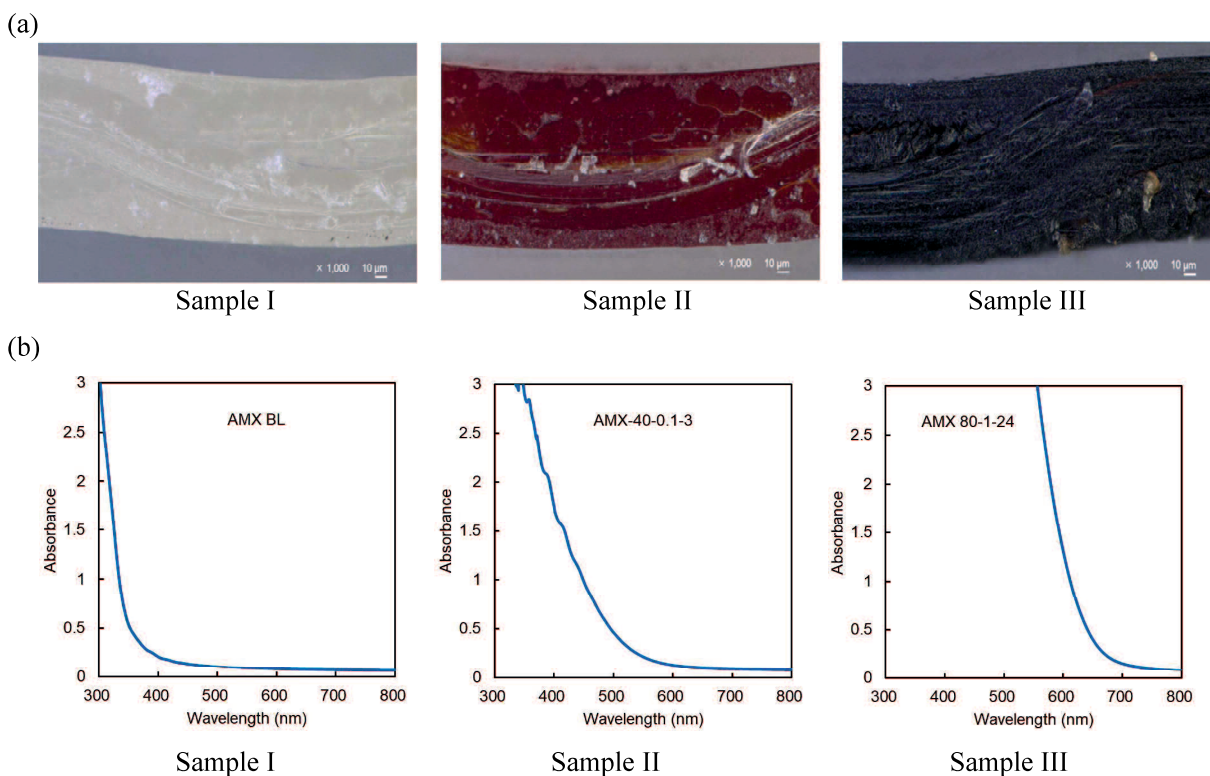


Figure 2-3. (a) Cross-section image; (b) VIS absorbance spectrum of the test pieces. Sample I: blank; Sample II: immersed in 0.1 M NaOH at 40 °C for 3h; Sample III: immersed in 1 M NaOH at 80 °C for 24 h.

図 2-4 は、AMX を様々な温度、NaOH 濃度および時間、浸漬した場合の 600nm における正規化吸光度を示す。正規化吸光度は吸光度を膜厚みで割り返したものである。

試験片を水に浸漬した場合、600nm の正規化吸光度にはほとんど変化が見られない。一方、NaOH 溶液に浸漬した試験片の場合、吸光度は浸漬した溶液の温度に大きく依存し、浸漬時間および温度の増加と共に増加した。(ただし、80°C、168 時間の場合、0.1M と 1M の NaOH に浸漬した 2 点が逆転している。一番厳しい条件なので、多孔質化したのではないかと考えたが、まだ判明していない。)

過去の論文で報告されているように、AEM 中の PVC の脱塩酸の結果として生じるポリエンによって、600nm での吸光度が増加したと考えられる。

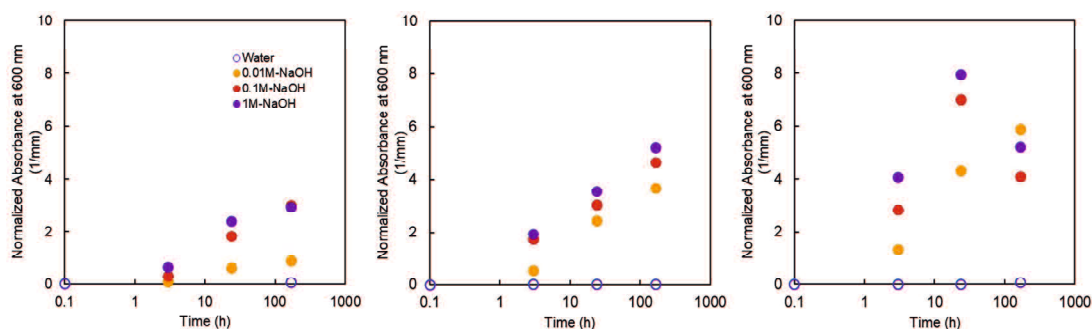


Figure 2-4. VIS absorbance at 600 nm as a function of immersing time at various NaOH concentrations and temperatures. Temperature of the immersing solutions: (a) 40 °C, (b) 60 °C, (c) 80 °C.

#### 2.4.4 ATR-FTIR(赤外吸光分析)

図 2-5 は、4 つの異なる条件でのアルカリ浸漬前後の AMX の ATR-FTIR 結果を示す。すなわち、1M NaOH に 168 時間浸した場合で、(1)40℃、(2)60℃、(3)80℃および(4)ブランクを選択した。過去の文献[5]を参考に、アルカリとの接触による脱塩酸とそれに続くポリエンの生成が起こったと仮定して観察してみる。ここで、PS-DVB の芳香環は有意に変化しないという仮定の下で、PS-DVB の芳香環の breathing mode に帰属する  $1489\text{cm}^{-1}$  で正規化した。芳香環の平面外  $\delta(\text{CH})$ バンドは  $707\text{cm}^{-1}$  に認められるが、あまり変化していない。

他方、PVC に帰属する吸収を見てみる。炭素原子と塩素原子が結合した場合の  $\delta(\text{CH}_2)$ wagging は  $1254\text{cm}^{-1}$  に、そして PVC のメチレンハサミ deformation が  $1425\text{cm}^{-1}$  に現れるが、明らかに減少した。さらに、 $637$  と  $690\text{cm}^{-1}$  の  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ 伸縮に属するバンドも浸漬温度の上昇とともに減少した。したがって、これらの変化は、AMX をアルカリ溶液に浸したときに PVC の脱塩酸が起こったことを明確に示している。さらに、浸漬液温度が上昇するにつれて変化の程度はより大きくなり、より高い温度がより厳しい脱塩酸をもたらすことを示している。他方、 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 振動に属する  $1500\sim 1650\text{cm}^{-1}$  までの広帯域の強度は著しく増加した。この増加はポリエン形成を示す。

なお、 $(\text{C}=\text{O})$ 振動に起因する  $1700\sim 1800\text{cm}^{-1}$  の広帯域の強度も増加しているが、先行文献には記述がなかった。今後の課題とする。

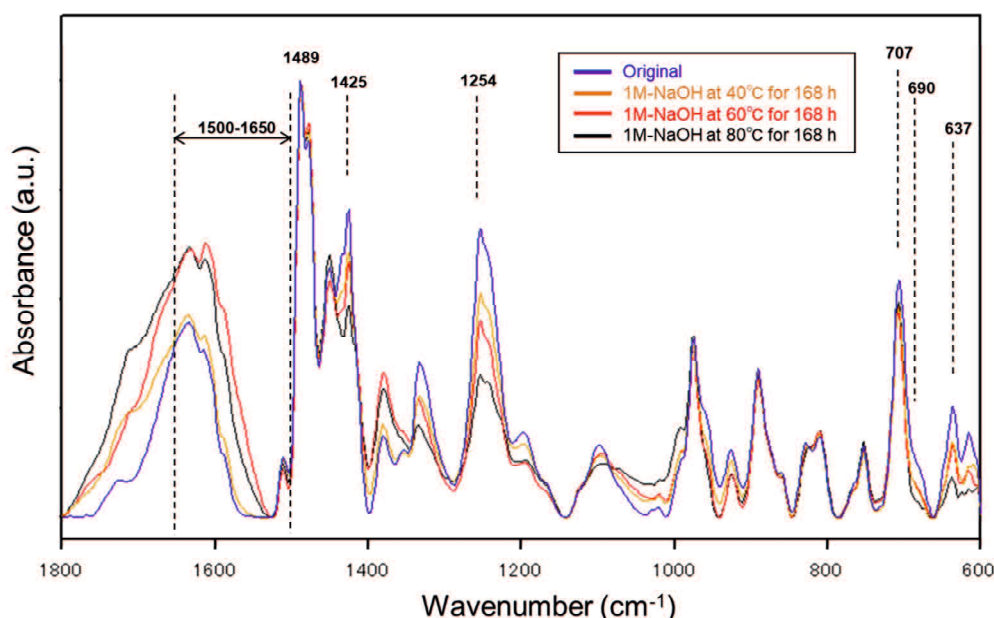


Figure 2-5. ATR-FTIR spectra of AMXs before and after immersion into alkali solutions under different conditions.

#### 2.4.5 XRF(蛍光 X 線)

PVC の脱塩酸をより明確に確認するために、アルカリ溶液に浸漬する前後の AMX 内の Cl 原子の量も分析した。図 2-6 は、アルカリ浸漬前後の XRF 測定からの正規化された Cl 強度を示す。AMX の対イオンが完全に  $\text{NO}_3^-$  に変化したため、検出された Cl 強度は、AMX の基材とバインダーの PVC のみに帰属する。XRF データは、168 時間のアルカリ浸漬後、AMX 内の PVC から約 10~30%の Cl が失われ、PVC の脱塩酸が浸漬温度の上昇とともに増加することを示した。

したがって、ATR-FTIR と XRF の両方のデータが、PVC の脱塩酸、その後のポリエン生成を支持している。

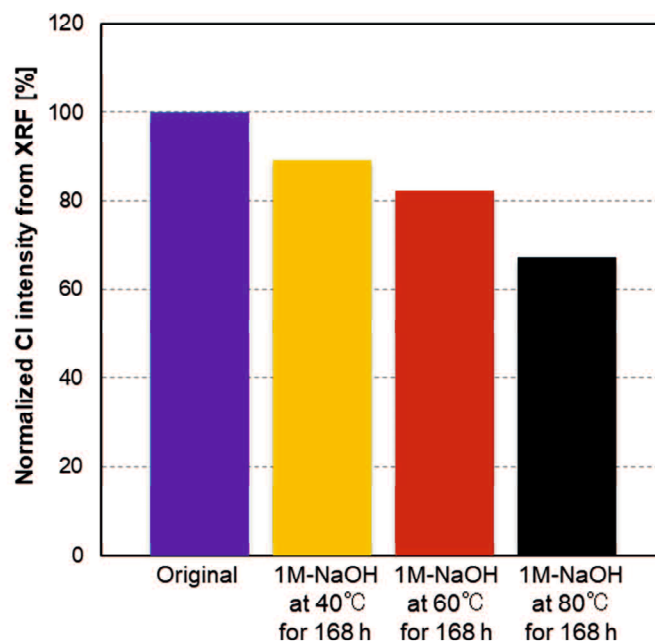


Figure 2-6. Normalized Cl intensity within AMXs from XRF measurement before and after immersion into alkali solutions under different conditions.

本論文における以下の議論では、膜特性は絶対値ではなく、sample の特性と reference の特性との比を指す正規化特性として評価する。

以下の節では、液浸漬時間に伴う正規化特性値の変化について議論する。

#### 2.4.6 ヤング率

図 2-7 は、さまざまな温度、NaOH 濃度および浸漬時間の関数として、機械的引張強度試験で得られた応力-ひずみ曲線から求めたヤング率の値を示す。正規化ヤング率は浸漬時間とともに減少した。浸漬液の温度が高いほど、ヤング率の低下は大きくなった。アルカリ浸漬した場合の正規化ヤング率の減少は、水中浸漬した場合よりも傾きが大きい。しかしながら、0.01M、0.1M と 1M の NaOH 濃度の間にはほとんど違いがない。これは、ドナン平衡により、AMX 膜中の水酸化物イオンの濃度差が、浸漬液中のそれよりも小さいためであると考えられるが、膜中の水酸化物イオンの濃度を調べるための分配実験は今後の研究において行うことにしたい。

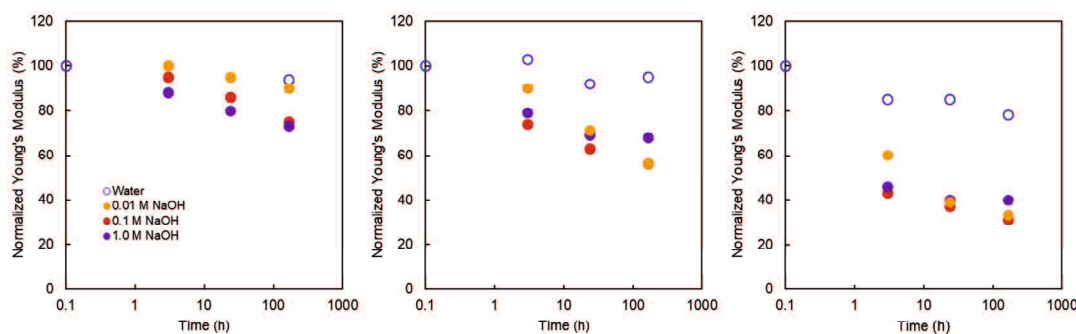


Figure 2-7. Normalized Young's modulus as a function of immersing time at various NaOH concentrations and temperatures. Temperature of the immersing solutions: (a) 40 °C, (b) 60 °C, (c) 80 °C.

図 2-8 は、ヤング率と 600 nm での吸光度の相関関係を示す。ヤング率は浸漬温度に依存することが分かる。

最小二乗法を用いて、各温度における回帰直線を得た。

$$40^{\circ}\text{C} \text{では: } R_{\text{Young}} = -0.5207 \times A_{600} + 0.9755 \quad (2-5)$$

$$60^{\circ}\text{C} \text{では: } R_{\text{Young}} = -0.5347 \times A_{600} + 0.9399 \quad (2-6)$$

$$80^{\circ}\text{C} \text{では: } R_{\text{Young}} = -0.5674 \times A_{600} + 0.7929 \quad (2-7)$$

ここで、 $R_{\text{Young}}$ と  $A_{600}$  は、それぞれ正規化ヤング率と 600 nm における正規化可視光吸光度である。3本の線の傾きはすべての温度でほぼ同じであった。しかしながら、浸漬温度が上昇するにつれて、y切片は減少した。このことから、ヤング率は2つの要素に依存すると考えられる。

まず、最初の要素は「傾き」である。ヤング率は可視光吸光度と相関する。すなわち、ヤング率はPVCの脱塩酸とポリエンの生成に関係するということである。AEMで生成されるポリエンの量が多いほど、ヤング率の値は低くなる。AMXは上述のようにペースト法[1-3]により製造されている。図1に示すように、AMX中にはCMS-DVBとPVCのIPNが形成されている。アルカリ溶液に浸漬後、アルカリはPVCバインダーとPVC基材の両方をアタックし、PVCの脱塩酸を引き起こした。ポリエンの生成の過程で、ヤング率の低下を引き起こす化学構造変化が生じたと考えられるが、その詳細は今後の課題とする。

2番目の要素は「y切片」である。すなわち、PVCの脱塩酸には関係せず、浸漬温度が上昇すると、ヤング率が低下した。Vasquezらは、新しいAEMの機械的挙動は3つの主要な要素、すなわちイオン交換ポリマー、PVCバインダーおよびPVC基材に依存すると報告した[10]。彼らはSt-DVB樹脂とPVCサンプルの機械的性質を別々に測定し、St-DVBは脆いのに対し、PVCはSt-DVB樹脂よりも柔らかく強靱であると述べている。彼らはまた、AMXが2つの成分の機械的性質、すなわちCMS-DVBの剛性およびPVCの靱性の組み合わせを示し、これは、上記のAMXのIPN構造によるものと報告した。

筆者らは、この第2の要素は、製膜時の残留歪みが加熱によって緩和されるアニーリング効果と考えた。製膜時は、熱重合により高温になり、その後冷却されてからイオン交換基が導入されている[1-3]。PVCのガラス転移温度は約87°Cである。AMXのサプライヤーは、使用最高推奨温度が40°C未満であるとしている。AEMが40°Cより高い温度に加熱されると、そのポリマー構造は、IPN構造中のPVC鎖の熱運動によって再配列される。ポリマー構造の再配列は不可逆的であり、そしてそれはAEMの機械的および電気化学的性質を変化させる。これは、アルカリに浸さなくてもヤング率が温度とともに変化する理由の可能性を示す。

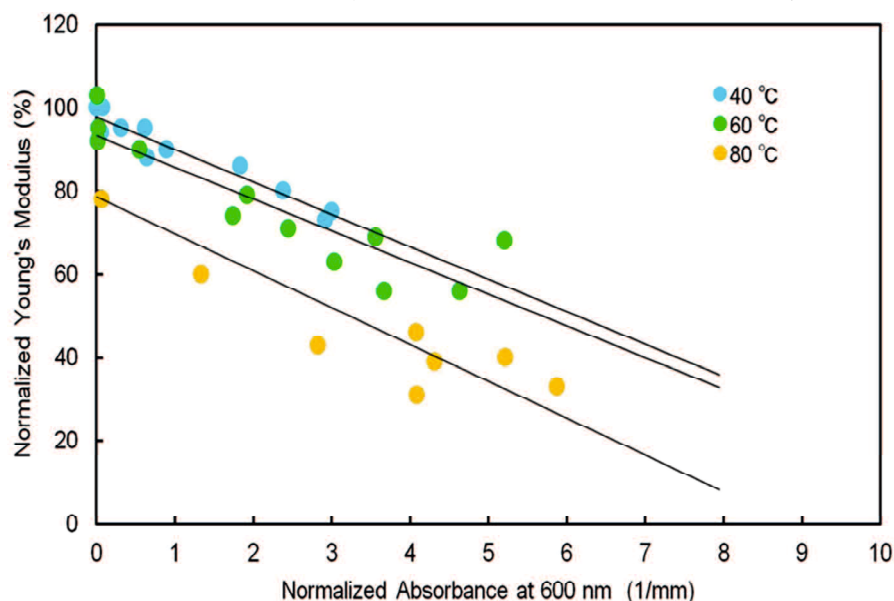


Figure 2-8. Correlation between Young's modulus and VIS absorbance at 600 nm at various immersing temperatures.

## 2.4.7 含水率

図 2-9 は、さまざまな温度、NaOH 濃度、浸漬温度における試験片の正規化含水率と正規化ヤング率の相関を示した。正規化含水率と正規化ヤング率の間には強い相関関係が見られる。これは、含水率がヤング率によって決まることを意味する。含水率あるいは膨潤度は主に 2 つの要因に依存する。:これは、イオン交換容量 (IEC) とヤング率である。含水率はイオン交換容量 (IEC) の減少とともに減少した[11]。浸漬試験では、IEC の変化はほとんど見られなかった(付録 A を参照)。

ヤング率と含水率の相関関係を説明するために、Spring Dashpot model を提案する。これは Gregor の Spring model を修正したものである[12]。図 2-10 に示すように、このモデルは一連の spring と dashpot が直列に接続されたバーから構成されており、AEM のポリマーマトリックスを表している。AEM の固定荷電部位として、正に荷電した (P-fixed) 粒子がバーに接続されている。AEM の対イオンとして、P-fixed の近くに負に帯電した (N) 粒子がある。溶液中には、それぞれ、移動性アニオンおよび移動性カチオンとして、マトリックスの外側に負電荷 (N) 粒子および正電荷 (P) 粒子がある。マトリックスの外側の負電荷 (N) 粒子数がマトリックスの内側の負電荷 (N) 粒子の数よりも多いとき、マトリックスとマトリックスとが接触している水溶液との間の浸透圧差によって引き起こされる「膨張圧力」のために、AEM の膨張とバランスする。膨潤圧が上昇するため、系の温度が高いほど、マトリックスの膨張は大きくなる。この場合、dashpot が伸び、その結果マトリックスが塑性変形する。それ故、AEM を 25°C の水溶液中に再度浸漬した後、AEM 中の含水率は 25°C より高い温度で溶液中に浸漬する前よりも高い。一方、アルカリ溶液に浸した後、PVC バインダーと PVC 基材の両方へのアルカリアタックで、PVC の脱塩酸、ポリエンの生成が起こり、結果として spring の弾性が低下する。したがって、アルカリ溶液の温度が高いほどおよび/またはアルカリ溶液の濃度が高いほど AEM 中の含水率は高くなる。

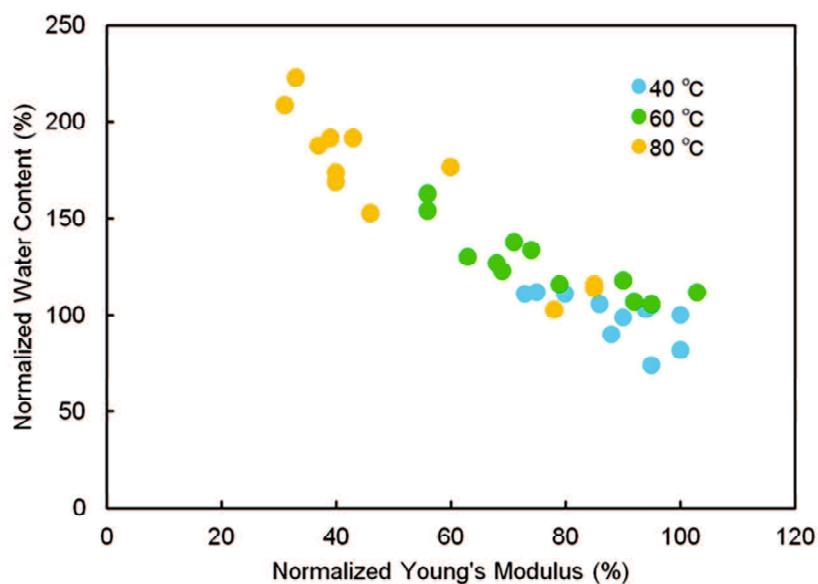


Figure 2-9. Correlation between the normalized water content and the normalized Young's modulus of the test pieces at various immersing temperatures.

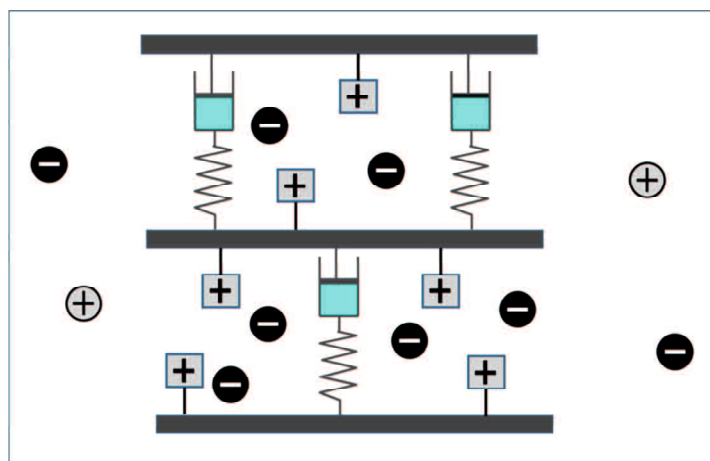


Figure 2-10. Spring-dashpot model representing an AEM with matrix crosslinked with CMS-DVB and PVC cloth.

#### 2.4.8 電気抵抗とプロトン透過阻止率

ED システムにとって、AEM の電気抵抗は、省エネにとって重要である。プロトン透過阻止率もまた選択透過性の重要な指標である。図 2-11 および図 2-12 は、試験片の正規化電気抵抗および正規化プロトン透過阻止率をそれぞれ様々な温度、NaOH 濃度および浸漬時間の関数として示した。

水中に浸漬した場合、40°Cおよび 60°Cにおける正規化電気抵抗および正規化プロトン透過阻止率の両方に実質的な変化は観察されなかった。一方、80°Cでは正規化電気抵抗の減少と正規化プロトン透過阻止率の増加の両方が観察された。40°Cのアルカリ溶液に浸漬する場合、濃度が高いほど特性の低下が大きい。60°Cでは、すべての濃度で特性はほぼ同じように低下した。80°Cでは、1 時間以内に急速に低下した。その後、特性が徐々に低下した。正規化プロトン透過阻止率については、電気抵抗の場合とほぼ同じ傾向が見られた。Vasquezらは、20°Cの 2M NaOH に浸漬した AMX-SB の導電率の変化を測定し、700 時間で導電率の 20% の増加を報告した[5]。AMX-SB は食品用途の AEM であり、AMX とほぼ同じ膜構造を持っている。この研究では、AMX を 40°Cの 1M NaOH に 168 時間浸漬すると、電気抵抗が 20%減少した。したがって、この研究における正規化電気抵抗は、Vasquezらによる研究と定量的に同様の傾向を示した。

一般に、AEM の機械的性質および電気抵抗の両方は含水率に依存し、そして電気抵抗は膜の IEC にも依存する。しかし、付録 A に示されているように、IEC の変化は浸漬試験ではそれほど大きくはなかった。したがって、ここでは、含水率が抵抗に与える影響に焦点を当てた。

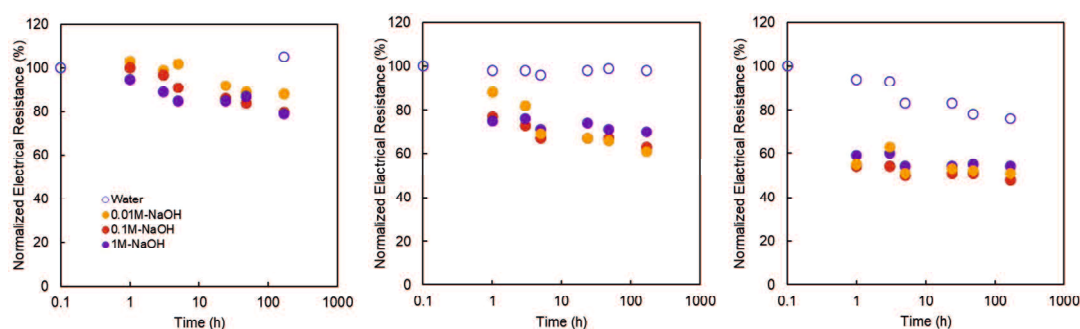


Figure 2-11. Normalized electrical resistance of the test pieces as a function of immersing time at various NaOH concentrations and temperatures. Temperature of the immersing solutions: (a) 40 °C, (b) 60 °C, (c) 80 °C.



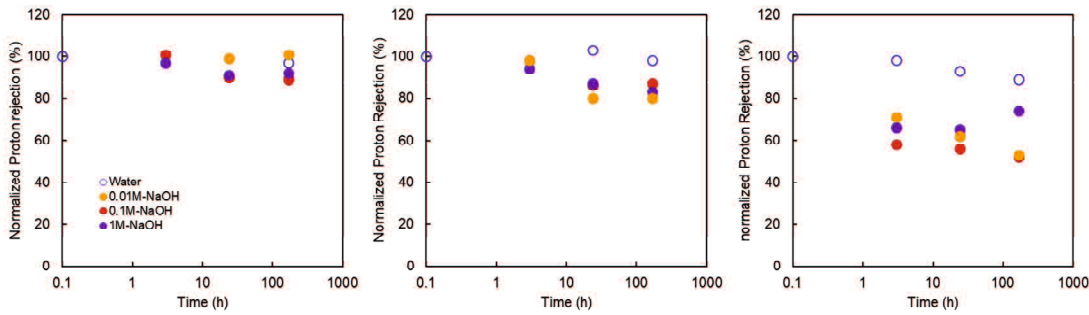


Figure 2-12. Normalized proton rejection of the test pieces as a function of immersing time at various NaOH concentrations and temperatures. Temperature of the immersing solutions: (a) 40 °C, (b) 60 °C, (c) 80 °C.

図 2-13 は、浸漬試験後の正規化電気抵抗と正規化含水率との間の相関関係を示す。含水率が高いほど、電気抵抗は低くなった。AEM の電気抵抗と含水率の相関関係を調べるために、Tanaka らは、Mackie と Meares による曲率モデルに基づく比電気抵抗の方程式を提案し[13]、さまざまな架橋度の CMS / DVB ベースの AEM の比電気抵抗は  $(2-W)^2/W^3$  にほぼ比例することを報告した。ここで W は含水率である。図 2-13 の点線は、先行文献[14]の中での式(11)に基づいて計算された。高い含水率では、計算値は実験で得られた値よりも低くなった。この違いは、以下のように説明できる。AEM の電気抵抗は、AEM 内のイオンの移動度と濃度の積に依存する。計算においては、AEM のマトリックスは均質に架橋され、および/または固定電荷は AEM 全体に均一に分布していると仮定されているが、アルカリによって分解された AEM のマトリックスは、固定電荷の不均一な分布を生じたと考える。この結果、AEM 中の低濃度の固定電荷を有するドメインは、高濃度のドメインよりも高い電気抵抗を有する。したがって、実験と計算から得られた値の間には、含水率が高い領域で違いが出たものと考えられる。

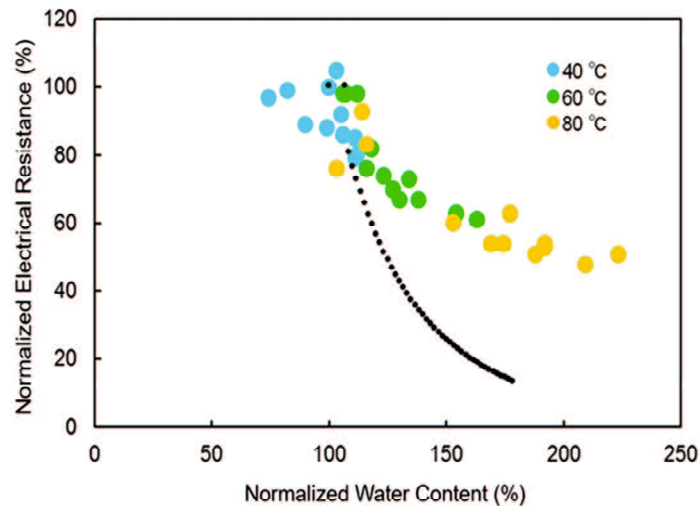


Figure 2-13. Correlation between normalized electrical resistance and water content.

図 2-14 は、正規化プロトン透過阻止率と正規化含水率との間の相関関係を示す。含水率が低い場合、正規化プロトン透過阻止率はほぼ 100%であり、これは試験片のプロトン透過阻止率が元の AEM のものと同じであることを意味する。プロトン透過阻止率は含水率の増加とともに減少した。言い換えれば、AEM の対イオンに対する選択透過性は、含水率が増加するにつれて減少した。上記のように、高い含水率を有する AEM は、より不均一な構造の固定電荷を有すると考えられる。低い固定電荷を有するドメインは、高い固定電荷を有するドメインよりもプロトンの透過阻止率が低い。それ故、プロトン透過阻止率は含水率の増加と共に減少した。

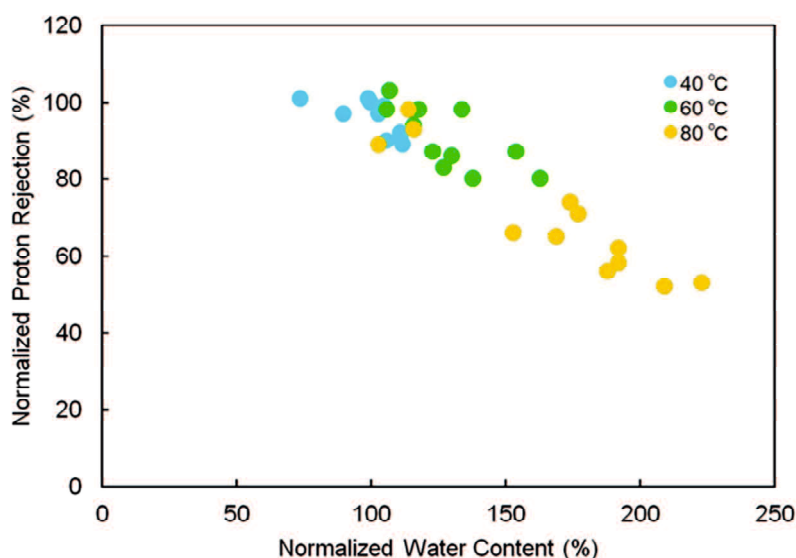


Figure 2-14. Correlation between normalized proton rejection and water content.

まとめると、AEM 内部の PVC へのアルカリアタックは PVC の脱塩酸を引き起こし、高温溶液への AEM の浸漬は PVC の塑性変形を引き起こした。これらは膜マトリックスのヤング率の減少を引き起こし、それ故に膜の含水率が増加した。その際、AEM は固定電荷のより不均一な分布を持つことになった。その結果、AEM の電気抵抗およびプロトン透過阻止率が低下した。

なお、40°Cにおいて、標準的な CIP である 0.1M NaOH を 1 h、これを週一回 3 年に相当する 168 h における電気化学的特性は、初期膜に対して電気抵抗で 80%、プロトン透過阻止率で 90%であり、十分に使用に耐えるものであることを合わせて確認した。

#### 2.4.9 可視光吸光度から電気化学的特性の推定

上述したように、AEM の重要な特性である電気抵抗とプロトン透過阻止率の変化は、含水率の変化を測定することによって予測できる。しかし、含水率の測定では、運転した膜から試験片を切り出す破壊検査になってしまう。しかしながら、AEM の可視光吸光度のような光学的測定ならば、ED 運転サイトでの非破壊的物性予測の可能性を有する。

そこで、40°Cで AEM の電気抵抗とプロトン透過阻止率および 600 nm での可視光吸光度との間の定量的相関が得られる場合、ED 運転サイトにおける上記 2 つの特性の予測は、以下のようにすれば可能になる。

本研究では、加速試験として 40°Cを超える温度での浸漬試験を実施したが、膜の推奨最高使用温度は 40°C なので実際の ED 運転の大部分は 40°C以下の温度で行われる。そこで、40°Cで浸漬試験を行った膜の 600nm 吸光度を利用することにする。

図 2-15 (a) および (b) は、600nm における正規化可視光吸光度と正規化電気抵抗および正規化プロトン透過阻止率の関係を示す。正規化電気抵抗、正規化プロトン透過阻止率と 600 nm での正規化可視光吸光度の間には強い相関関係が見られた。これは、600nm での可視光吸光度を測定することによって、電気抵抗とプロトン透過阻止率それぞれを推定できることを意味する。可視光吸光度の測定は、実際の ED 運転システムにおける膜性能の低下を評価するための容易で単純な手段となりうる。

ただし、電気抵抗とプロトン透過阻止率は、含水率の影響だけを受けるわけではない。イオン交換容量の減少、劣化、およびスケーリングによって、電気抵抗は増加する場合もある。この推算結果はあくまでもアルカリアタックの影響の場合であり、潜在的な他の要因を考えないことにしている。

可視光吸光度の測定は電気化学的性質のそれよりも簡単であるが、これもやはり破壊的な検査となる。非破壊的に測定できる指標によって、予測する方法が確立できれば、メンテナンス作業をより効率的かつ経済的にすることができる。我々は、今後の研究において、引き続き、非破壊的性能予測法の開発にあたる。

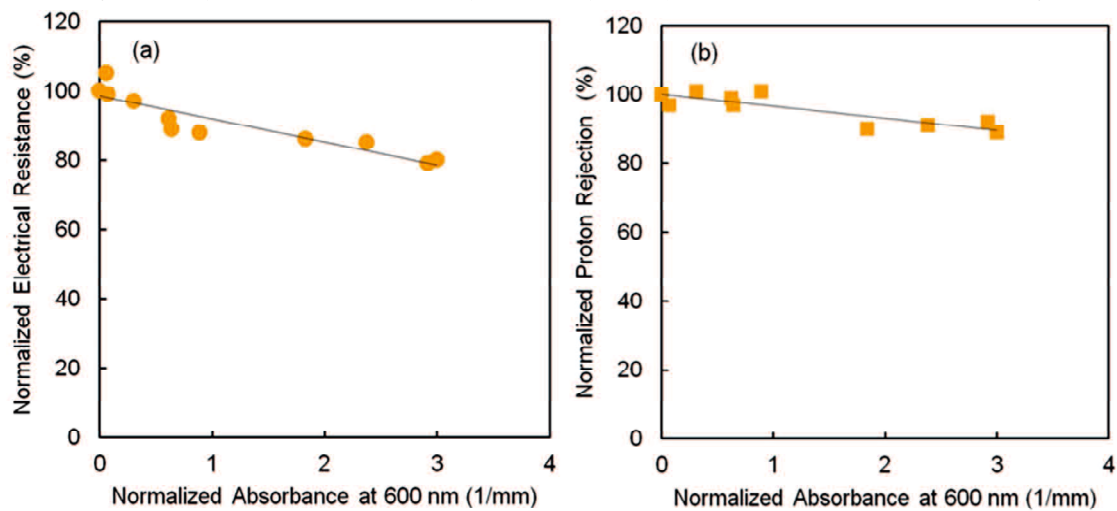


Figure 2-15. Correlation between (a) electrical resistance and (b) proton rejection and absorbance at 600 nm at 40 °C.

## 2.5 第2章の結論

本研究では、市販の AEM である Neosepta® AMX を使用して、さまざまな温度、NaOH 濃度および浸漬時間でアルカリ浸漬試験を行い、性能に対する影響と、基材とバインダーとして含まれる PVC の劣化状況との相関を調べた。浸漬試験において、アルカリとの接触による AMX の試験片の色は無色透明から濃い紫色に変化した。アルカリ溶液の温度および／または濃度が高いほど、濃紫色に変化するのに必要な時間は短くなった。全てのサンプルにおいて、基材はイオン交換樹脂と同じような変色を示した。これは、水酸化物イオンによる攻撃によって引き起こされるポリエチレン形成が、ポリマー樹脂相中の PVC バインダーだけでなく、基材の PVC 中にも生じたことを示唆した。引き続いて行った ATR-FTIR および XRF の結果は、PVC の脱塩酸およびそれに続くポリエチレン形成が起こったという仮説を明確に支持した。さらに、XRF データは、1M NaOH への 168 時間浸漬後には、PVC 中の 10～30% の Cl が失われることを示した。

しかしながら、40°C において、標準的な CIP である 0.1M NaOH を 1 h、これを週一回 3 年に相当する 168 h における電気化学的特性は、初期膜に対して電気抵抗で 80%、プロトン透過阻止率で 90% であり、十分に使用に耐えるものである。

また、可視光吸光度測定は、AMX 中のポリエチレンの生成を示し、600 nm の吸光度とヤング率の間に強い相関があること、さらにヤング率と含水率の間に強い相関があることを示した。相関を説明するために、Spring Dashpot model を提案した。正規化電気抵抗および正規化プロトン透過阻止率は、600nm での可視光吸光度と強い相関を示した。このことは、600nm での可視光吸光度を測定することにより、電気抵抗とプロトン透過阻止率の両方を推定できることを意味する。それゆえ、可視光吸光度の測定は、実際の ED システムにおける膜性能の低下を容易に推定する方法となりうる。

### Nomenclature

Wa	weight in the wet state (g)
Wb	weight in the dry state (g)
IEC	ion exchange capacity (meq/g)
Q	number of moles of chloride ions
WC	water content
Rm	membrane resistance ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
PL	number of moles of proton ions
YM	Young's modulus (Pa)

### Subscripts

1	before the test
2	after the test

## 2.6 第2章の参考文献 References

- [1] Y. Mizutani, R. Yamane, H. Ihara, H. Motomura, Studies of ion exchange membranes. XVI. The preparation of ion exchange membranes by the “Paste Method”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 36 (1963) 361-366.
- [2] Y. Mizutani, R. Yamane, H. Motomura, Studies of ion exchange membranes. XXII. Semicontinuous preparation of ion exchange membranes by the “Paste Method”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38 (1965) 689-694.
- [3] N. Tanaka, M. Nagase, M. Higa, Organic fouling behavior of anion-exchange membranes prepared from chloromethyl styrene and divinylbenzene, *Desalination and Water Treatment* 17 (2010) 248-254.
- [4] 株式会社アストム イオン交換膜／電気透析装置 製品カタログ (2015年3月版)
- [5] W. Garcia-Vasquez, L. Dammak, C. Larchet, V. Nikonenko, D. Grande, Effects of acid-base cleaning procedure on structure and properties of anion-exchange membranes used in electrodialysis, *J. Membr. Sci.* 507 (2016) 12-23.
- [6] T. Sata, M. Tsujimoto, T. Yamaguchi, K. Matsusaki, Change of anion exchange membranes in an aqueous sodium hydroxide solution at high temperature, *J. Membr. Sci.* 112 (1996) 161-170.
- [7] V.D. Daniels, N.H. Rees, Analysis of the ultraviolet/ visible spectrum of degraded poly(vinylchloride) to determine polyene concentrations, *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.* 12 (1974) 2115-2122.
- [8] M. Rogestedt, T. Hjertberg, Structure and degradation of commercial poly(vinyl chloride) obtained at different temperatures, *Macromolecules*, 26 (1993) 60-64.
- [9] A.R. Amer, J.S. Shapiro, Hydrogen halide-catalyzed thermal decomposition of poly(vinyl chloride), *J. Macromol. Sci. A.* 14 (1980) 185-200.
- [10] W. Garcia-Vasquez, L. Dammak, C. Larchet, V. Nikonenko, N. Pismenskaya, D. Grande, Evolution of anion-exchange membrane properties in a full scale electrodialysis stack, *J. Membr. Sci.* 446 (2013) 255-265.
- [11] A.E. Kozmai, V.V. Nikonenko, S. Zyryanova, N.D. Pismenskaya, L. Dammak, A simple model for the response of an anionexchange membrane to variation in concentration and pH of bathing solution, *J. Membr. Sci.* (to be published).
- [12] H.P. Gregor, Gibbs-Donnan equilibria in ion exchange resin systems, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 642-650.
- [13] J.S. Mackie, P. Meares, The diffusion of electrolytes in a cation-exchange resin membrane. I. Theoretical, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 232 (1955) 498-509.
- [14] N. Tanaka, M. Nagase, M. Higa, Preparation of aliphatic-hydrocarbon-based anion-exchange membranes and their anti-organic-fouling properties, *J. Membr. Sci.* 384 (2011) 27-36.

## 2.7 APPENDIX

### 2-A イオン交換容量

図 2-A-1 は、アルカリ浸漬による正規化イオン交換容量の変化を、温度、NaOH 濃度、時間の関数として示した。水の場合、40°C、60°C、80°Cではほとんど変化が見られなかった。60°Cおよび 80°Cのアルカリ溶液の場合、107%程度までわずかに増加した。

図 2-A-2 は、アルカリ浸漬による正規化乾燥重量の変化を、温度、NaOH 濃度、時間の関数として示した。60°Cと 80°Cでは、時間の経過とともに乾燥重量は 10~20%に減少した。

図 2-A-3 は、アルカリ浸漬による正規化固定イオン交換基量(Q)の変化を、温度、NaOH 濃度、時間の関数として示した。60°Cおよび 80°Cでは、イオン交換部位の量の 10~20%の減少が観察された。高い温度では、イオン交換部位のホフマン分解が起こり得る。分子と分母の両方が減少した結果、イオン交換容量は少し増加したものと考える。

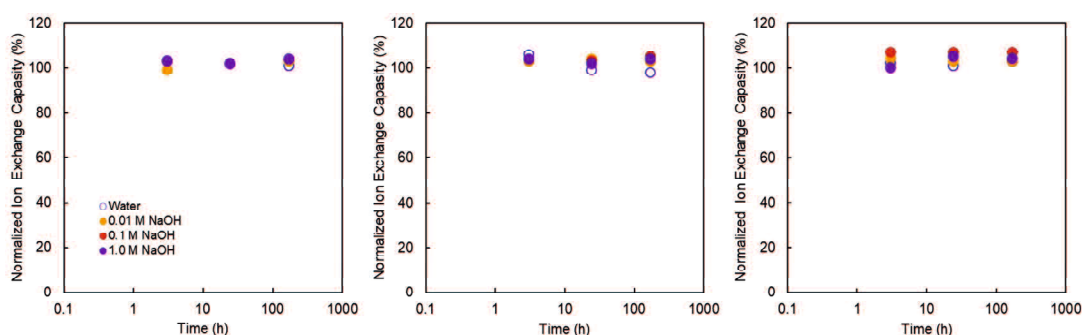


Figure 2-A-1. Normalized ion exchange capacity as a function of immersing time at various NaOH concentrations and temperatures. Temperature of the immersing solutions: (a) 40 °C, (b) 60 °C, (c) 80 °C.

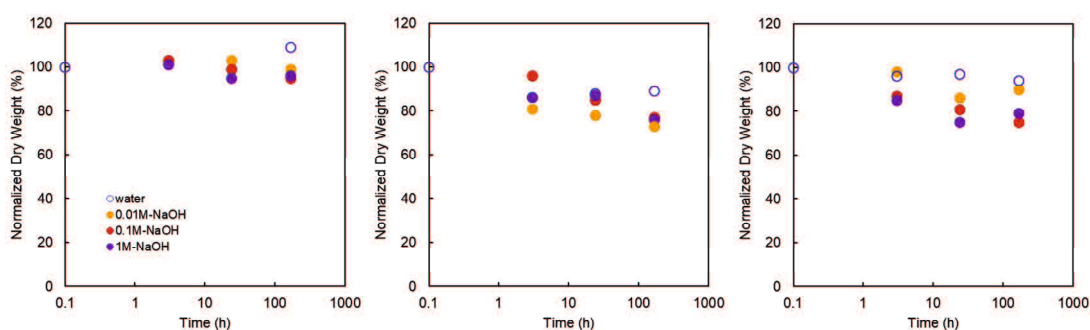


Figure 2-A-2. Normalized dry weight as a function of immersing time at various NaOH concentrations and temperatures. Temperature of the immersing solutions: (a) 40 °C, (b) 60 °C, (c) 80 °C.

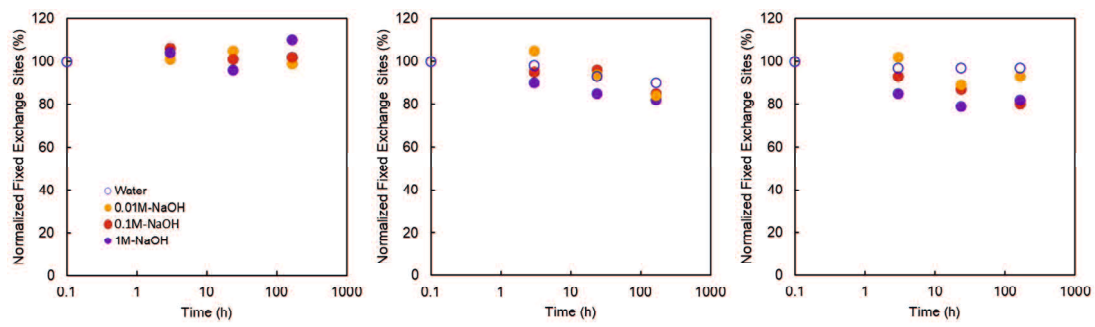


Figure 2-A-3. Normalized fixed ion exchange sites as a function of immersing time at various NaOH concentrations and temperatures. Temperature of the immersing solutions: (a) 40 °C, (b) 60 °C, (c) 80 °C.





### 第3章 非破壊分析による物性推定方法の検討

#### 3.1 第3章の要約

ED 運転中、陰イオン交換膜(AEM)はファウリングによって抵抗が増加する場合が多い。そこで、アルカリで繰り返し現場洗浄(CIP)を行う場合があるが、AEMが基材およびバインダーとしてポリ塩化ビニル(PVC)を含む場合、AEMの性能が低下することが多い。

本研究では、基材およびバインダーとしてPVCを含む市販のAEMを、さまざまなNaOH浸漬条件(0-168時間、40-80°Cで0-1M NaOH)でアルカリと接触させた後、得られた試験片に対して2種類の光学分析、すなわち可視光反射率とハンドヘルド蛍光X線(XRF)測定を行った。さらに、可視光反射率とXRFデータを、アルカリとの接触を受けたAEMの電気的および機械的性能(つまり、膜抵抗、プロトン透過阻止率、固定荷電基量およびヤング率)との相関関係を調べた。その結果、特に40°Cでの性能と可視光反射率およびXRFデータの両方に明確な相関関係があることがわかった。(図3A)

これらの光学分析が、現場においてアルカリとの接触を受けたAEMの電気化学的性能を予測するための迅速な診断方法(DIP)として十分な可能性があることを示した。さらに、可視光反射率とXRFデータとの間に明確な線形関係があることもわかった。これは、アルカリとの接触中のPVCの脱塩酸によるポリエテン形成が、40°Cでのアルカリとの接触によるAMXの性能低下の主要なメカニズムであることを示唆している。これらの結果は、将来、ハンドヘルド蛍光X線分析計(図3B)を使うなどすれば、現場で実際の商業ベースのプロセスで使用されるイオン交換膜(IEM)の分析に役立つと期待される。

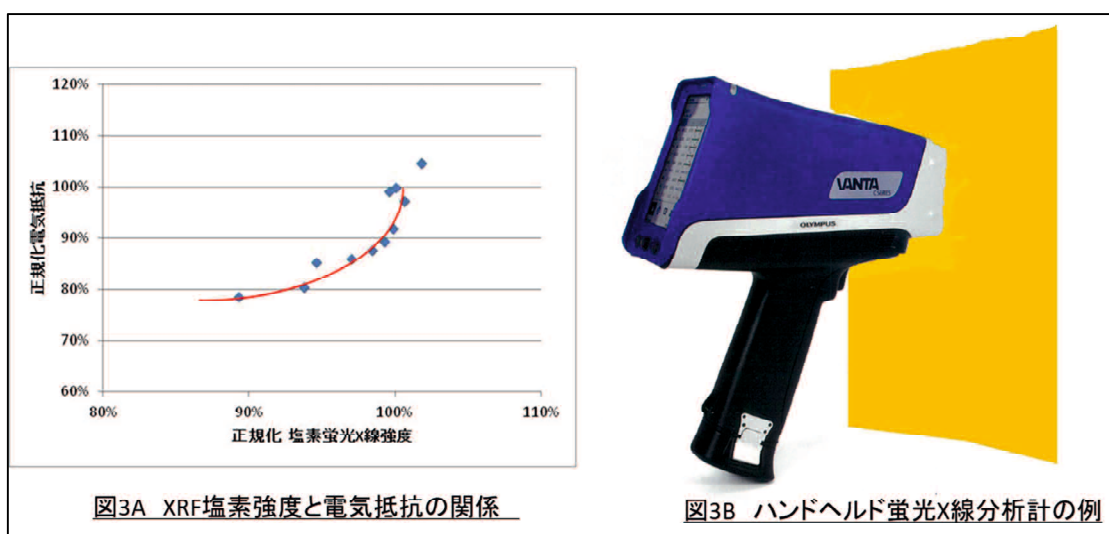


図3A XRF塩素強度と電気抵抗の関係

図3B ハンドヘルド蛍光X線分析計の例

## 3.2 緒言

<第3章の目的>

第2章では、まずアルカリとの接触後のAMXの色の変化を光学的手法により定量化した。続いて、破壊分析ではあるが、膜抵抗、プロトン透過阻止率、固定荷電基量、含水率およびヤング率などの電気的性能を体系的に分析した。光学的手法とそれぞれの膜性能の間に明確な線形関係が見い出され、ポリエン形成の程度によってAMXの性能低下の程度が変わることが示された。しかしながら、非破壊で迅速に行える分析法(Diagnosis In Place)としてはまだ十分ではない。そこで、本研究では、DIP、非破壊分析を開発するために、可視光反射率とハンドヘルド X 線蛍光分析(XRF)を用いてさらに調査した。

## 3.3 実験

### 3.3.1 膜と試薬

本研究では、市販の均質 AEM、Neosepta®AMX (Astom Corp.、東京、日本)を使用した。上記のように、PVC は AMX の基材とバインダーに含まれている。バインダーとイオン交換樹脂内の PVC は、ナノサイズのスケールで均一に絡み合っているとされる[1]。

特に指定のない限り、アルカリ浸漬試験前後の AMX は、膜を 0.5 M NaCl 溶液に少なくとも 24 時間浸漬することによって対イオンを Cl<sup>-</sup>型として、その後の光学分析に使用した。

実験にあたり、試薬は和光純薬工業(大阪、日本)の塩酸(HCl)、塩化ナトリウム(NaCl)、水酸化ナトリウム(NaOH)、および硝酸ナトリウム(NaNO<sub>3</sub>)を使用した。必要に応じて 導電率が約 5μS/cm の脱イオン水を使用して、種々の溶液を調製した。特に指定がない限り、すべての試薬は試薬グレードで、さらなる精製をすることなく使用した。

### 3.3.2. アルカリ浸漬試験

アルカリ浸漬試験は、前報[1]に記載されているように実施した。簡単に説明すると、対イオンが Cl<sup>-</sup>型である AMX を、40、60 および 80°C の 0 M (水)、0.01 M、0.1 M および 1 M の NaOH 溶液に浸漬した。浸漬サンプルは、3、24、168 時間後に採取した。なお、色調観察と電気抵抗測定用の試料は 1、5、48 時間後を追加した。サンプリング後、AMX 浸漬膜は表面を脱イオン水で洗浄し、1M HCl で中和した後、0.5 M NaCl に 24 時間以上浸漬して保存した。測定直前には、十分な量の脱イオン水で洗浄し、ワイパーで膜表面の余分な水を取り除いた。

### 3.3.3 アルカリ浸漬後の膜特性と性能

電気抵抗、プロトン透過阻止率、固定荷電基量、ヤング率などの電気的および機械的性能データは、前報で得た[1]。膜の電気的および機械的性能の測定は、文献[2,3]に従って行った。アルカリ浸漬試験の前後の膜性能を比較するために、正規化性能比(PR)を次のように定義した。

$$PR = \frac{P_{after}}{P_{before}} \quad (3-1)$$

ここで、 $P_{after}$  と  $P_{before}$  は、それぞれアルカリ浸漬試験後と前の性能(膜抵抗、プロトン透過阻止率、固定荷電基量、ヤング率など)である。

### 3.3.4 光学分析

#### 3.3.4.1 相対全可視光反射率測定 (VIS)

相対全可視光反射率の測定にあたり、積分球ユニット (ISR- 2600、島津製作所、京都、日本) を用い、入射角を  $8^\circ$  とし、硫酸バリウム (BaSO<sub>4</sub>) 粉末と標準白色板 (全反射率 = 100%) で満たされた粉末サンプリングホルダー (P / N206-21865-91、島津製作所、京都、日本) を参照反射率サンプルとして使用した。測定前に、対イオン Cl<sup>-</sup> 型の膜を少なくとも 4 時間、40°C 以下で真空乾燥した。

#### 3.3.4.2 XRF 測定

元素組成を、ハンドヘルド蛍光 X 線装置 (Vanta Handheld XRF シリーズ、オリンパス株式会社、東京、日本) を使用して分析した。蛍光 X 線 (Cl の Ka1 線 2.6 keV) の強度を測定し、脱塩酸の程度を知ることができる。これは非破壊で、1 分程度で測定結果が得られるため、現場での DIP が可能になる可能性がある。脱塩酸程度を議論するため、アルカリ浸漬試験の前後で Cl の量 (強度) を比較することにより、正規化された比率を計算した。運転後の AMX の対イオンは Cl<sup>-</sup> であることを想定し、今回の XRF で得た Cl 強度は、基材およびバインダーの PVC 中の Cl だけでなく、対イオン (固定荷電基の対イオンである Cl<sup>-</sup>) を含む量となる。なお、測定前に、Cl<sup>-</sup> の対イオンを含む膜も少なくとも 4 時間 40°C 以下で真空乾燥した。

### 3.4 結果と考察

#### 3.4.1 色調変化

図 3-1 は、アルカリ浸漬試験中の AMX の色変化の傾向を示す。AMX の色は、浸漬時間が長くなるにつれて透明から黄色、オレンジ、赤、濃い赤に徐々に変化し、最終的に濃い紫になった。温度、NaOH 濃度が高くなるにつれて AMX の色の変化が速くなった。さらに、この色の変化は不可逆的であり、また膜全体で均一に起こっていた [1]。ポリエーが膜全体均一に緩やかな色の変化として現れることにより、可視光反射率や XRF 分析などの光学機器を使用した定量分析が可能となる。可視光反射率測定では、色 (可視光反射) の波長が黄色 (570 ~ 590 nm)、オレンジ (590 ~ 620 nm)、赤 (620 ~ 750 nm)、および暗赤色の順に徐々に増加してゆくため (> 750 nm)、可視光反射率の測定も前報 [1] に従って 600nm を適切な条件として採用した。

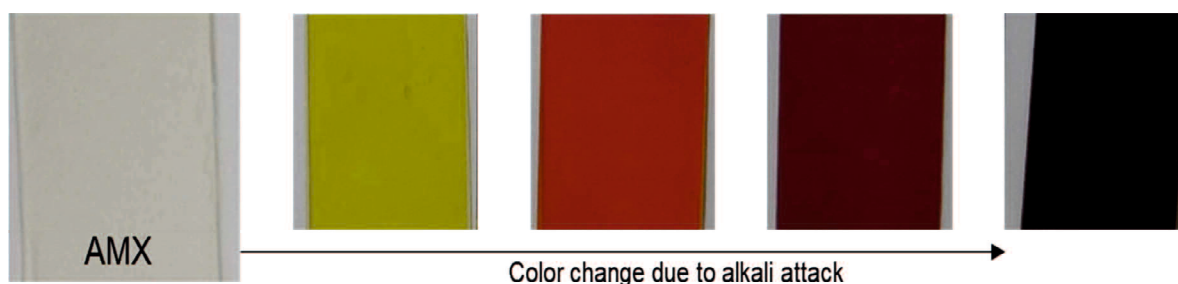


Figure 3-1. A color change trend of commercial AMX during the alkali immersion test.

#### 3.4.2 可視光反射率

##### 3.4.2.1 異なる浸漬条件での時間経過

図 3-2 は、さまざまな温度、NaOH 濃度および浸漬時間、アルカリ浸漬した AMX の 600 nm 正規化相対全可視光反射率を示す。正規化された可視光反射率が 100% の場合、相対全可視光反射率は 8.8% であった。

本研究での最高温度条件 80°C は、膜サプライヤーが推奨する最高温度 40°C よりもはるかに高かったが [1]、水に浸漬した試験片の場合、80°C でも可視光反射率の変化はほとんど観察されなかった。

一方、NaOH 溶液に浸漬した試験片の場合、浸漬溶液の温度に大きく依存して、正規化可視光反射率は明らかに低下した。浸漬溶液に NaOH が存在する場合、浸漬温度、NaOH 濃度および浸漬時間の増加とともに、正規化可視光反射率が低下した。

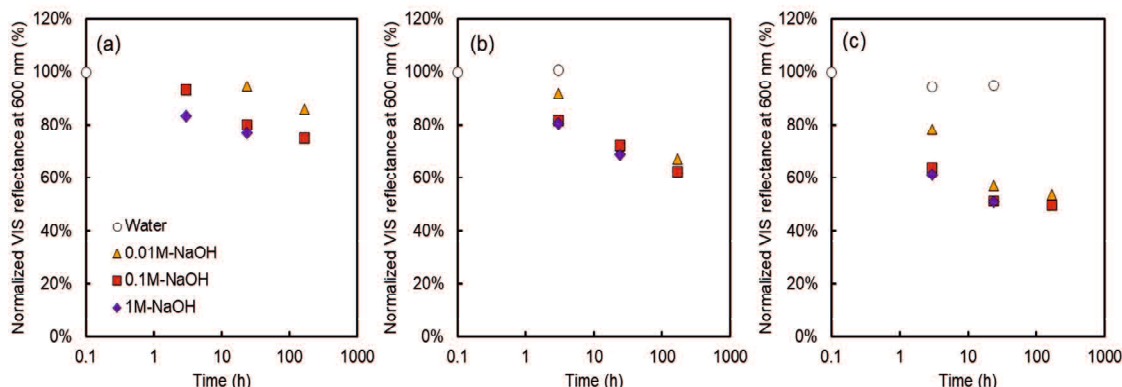


Figure 3-2. Normalized relative total visible (VIS) reflectance as a function of the time after immersion into NaOH solution. The temperature of the alkali immersion test: (a) 40 °C, (b) 60 °C, (c) 80 °C.

### 3.4.2.2 アルカリとの接触を受けた AMX の性能との相関

図 3-3 は、40°Cでアルカリ浸漬した AMX の正規化可視光反射率の結果と電気的および機械的性能データ（膜抵抗、プロトン透過阻止率、固定荷電基量、ヤング率）との関係を示す。60°Cと 80°Cの場合を含む場合は図 3-A-1 に示した。アルカリとの接触を受けた AMX の膜抵抗、プロトン透過阻止率およびヤング率は、温度、NaOH 濃度および浸漬時間の増加とともに明らかに減少した。一方、固定荷電基量は、40°Cの場合ではほぼ安定しており、60°Cおよび 80°Cの場合は明らかに減少した。固定荷電基量は、滴定法で得られた膜内の荷電基の総量であり、固定荷電基量の減少は、荷電基の劣化によるものである。40°Cでの浸漬の場合、固定荷電基量の変化は深刻ではなく無視できる。したがって、この場合、PVC の脱塩酸によるポリエー形成が、アルカリとの接触を受けた AMX の電気的および機械的性能に強い影響を与える一方、荷電基の劣化は起こらないことが示唆された。一方、図 3-A-1 に示すように、60°Cおよび 80°Cのアルカリ浸漬では、固定荷電基量の減少は無視できなかった。

図 3-3 では、興味深いことに、40°Cでのアルカリとの接触を受けた AMX の膜抵抗、プロトン透過阻止率およびヤング率に関して、十分許容可能な偏差とともに明確な線形の相関が得られた。この結果は、異なる浸漬条件 (NaOH 濃度と時間) にもかかわらず、膜の劣化メカニズムとそれに続く電気的および機械的性能の低下が同じであることを明確に示した。さらに、600 nm での可視光反射率の変化はポリエー形成に起因しているため[1]、ポリエー形成がアルカリとの接触を受けた AMX の性能低下につながることを示唆している。これまで、特に 40°Cでのアルカリとの接触による性能低下についてメカニズムを提案した[1]: すなわち、(1)ポリエー形成はヤング率の低下を引き起こす。(膜の機械的特性が弱くなり、脆くなるとしている。); (2)ヤング率の低下は含水量の増加を起こす。そして、(3)含水率の増加は、最終的に電気的性能の低下につながる。AMX において PVC 基材は、浸透圧による膨張に対して、高いイオン濃度の固定電荷を保持する重要な役割を果たしている。したがって、ポリエー形成による PVC 基材の機械的強度の低下は膜の膨潤を引き起こし、膨潤はその後の性能の低下を引き起こすのである。

上記のメカニズムに加えて、浸漬温度が 40°Cよりも高い場合 (60°Cや 80°Cなど) (商業的に推奨される温度よりも高い場合)、熱による AMX 内の残留歪みの解放 (アニーリング効果) がさらに発生し、この結果、ヤング率とそれに続く電気的性能低下が起こる[1]。したがって、40°Cで得られる性能のアルカリ劣化メカニズムは、60°Cおよび 80°Cのアルカリ劣化メカニズムとは異なるため、図 3-A-1 に示すように、40°Cの場合と比較して、60°Cと 80°Cの場合で異なる相関関係が観察されることになる。実運用に際しては、AMX の推奨利用可能温度が 40°C 未満

であるため、40℃における可視光反射率と性能との相関関係が迅速なDIPにとって最も重要と考えられる。浸漬温度が40℃の場合、それぞれの線形相関の偏差は比較的小さく、測定された正規化可視光反射率の範囲も比較的広がった(75~100%)。したがって、これらの結果は、ポータブル可視分光光度計の使用が将来の迅速なDIPとして有用である可能性が高いことを明確に示している。今後、可視光反射率による迅速なDIPを開発するには、適切なCIP処理を用いながら数年間現場で運転したIEMを使って、ポータブル可視光分析を実施する必要がある。

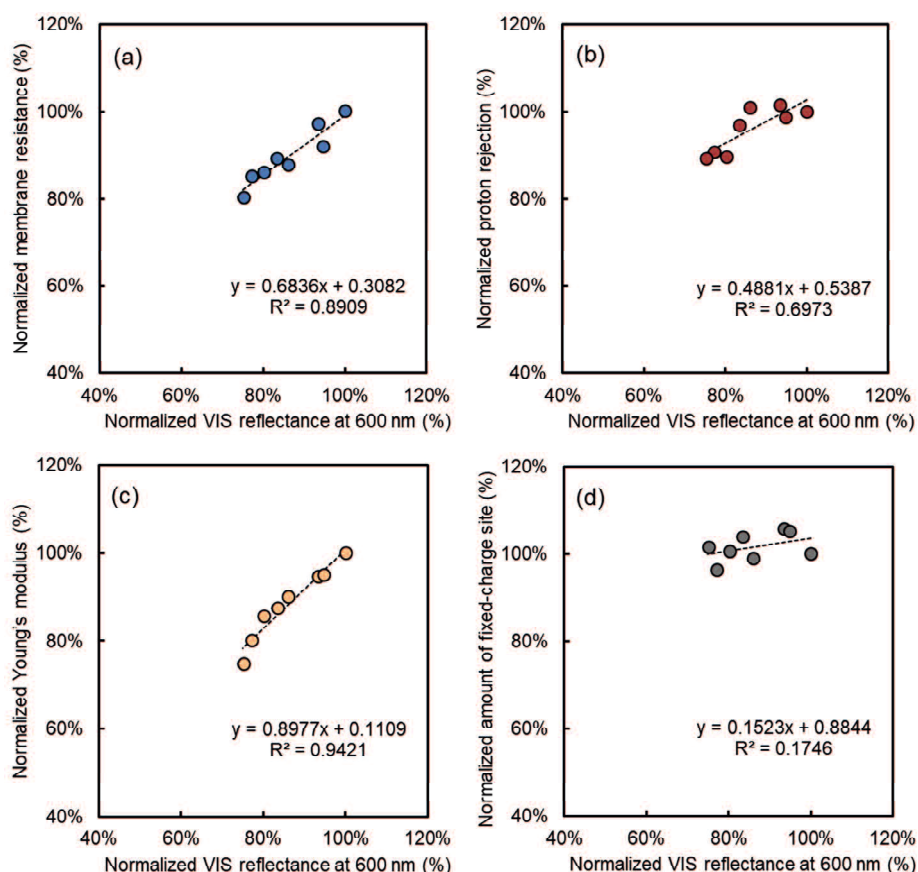


Figure 3-3. Relationships between electrical and mechanical properties and normalized relative total VIS reflectance at 600 nm of AMX after immersion tests into NaOH solution at 40 °C: normalized (a) electrical resistance, (b) proton rejection, (c) Young's modulus, and (d) amount of fixed-charge sites.

### 3.4.3. ハンドヘルド XRF

#### 3.4.3.1 異なる浸漬条件での時間経過

図3-4は、AMXをさまざまな温度、NaOH濃度および浸漬時間で浸漬した際の、正規化XRF(Cl)強度(浸漬試験後/オリジナル)を示す。予想通り、水に浸漬した試験片の場合、可視光反射率の結果と同様に、80℃でもCl強度の低下はほとんど観察されなかった。したがって、この結果は、ポリエンの形成とイオン交換基の脱落の両方がNaOHが存在していないところでは起こらないことも支持した。

一方、NaOH溶液に浸漬した試験片の場合、Cl強度は明らかに低下した。つまり、PVCの脱塩酸(ポリエン形成)およびまたは固定荷電基の脱落が発生した。少なくとも、PVCの脱塩酸とそれに続くポリエンの形成は、可視光反射率も低下したため、(3-2)の反応式によって発生したといえる[4]。



脱塩酸は基材とバインダーの PVC の物理化学的特性を変化させるため、AMX の電気的および機械的特性は脱塩酸の程度に応じて変化する。一方、Cl 強度には対イオンの Cl が含まれるため、ホフマン脱離メカニズム [1]による荷電基の脱離が発生した可能性もある。しかし、筆者らの予備試験では、PVCから発生したClの量がAMX内の対イオン由来のClの量の約9倍であることがわかったため、荷電基の少量の脱離を検出することは難しいと考える。

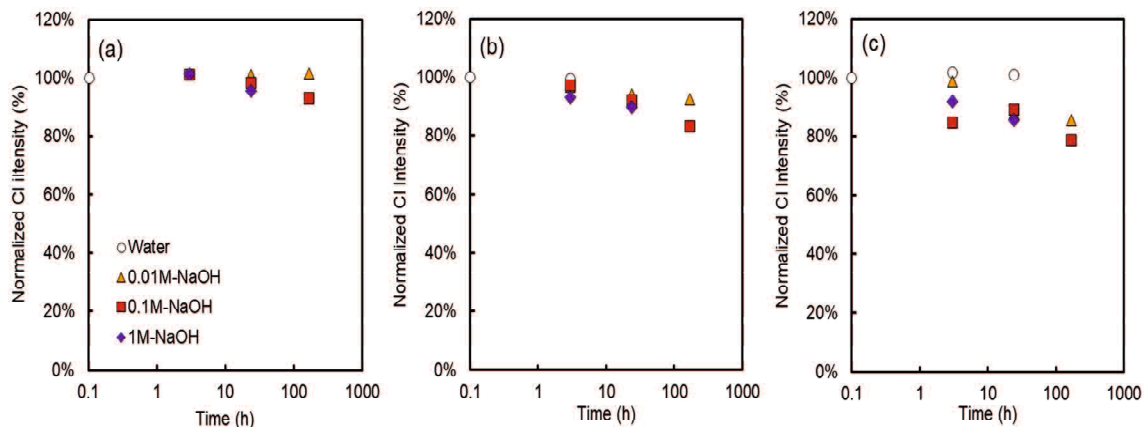


Figure 3-4. Normalized chloride intensity as a function of the time, concentration, and temperature of the alkali immersion test: (a) 40 °C, (b) 60 °C, (c) 80 °C.

### 3.4.3.2 アルカリとの接触を受けた AMX の性能との相関

図 3-5 は、ハンドヘルド XRF の正規化 Cl 強度結果と、前報 [1] で開示した 40°C でのアルカリ浸漬試験後の膜抵抗、プロトン透過阻止率、固定荷電基量、ヤング率など膜性能データとの関係を示す。60°C と 80°C での関係 (正規化 Cl 強度対膜性能データ) も図 3-A-2 に示した。XRF の結果については、可視光反射率の場合と同様、線形の関係を得た。40°C では、固定荷電基量がほぼ安定しているため、ハンドヘルド XRF 分析がポリエー形成による脱塩酸を主に検出できることも支持した。一方、60°C と 80°C の場合、図 3-A-2 に示すように、アルカリ浸漬後に固定荷電基量が明らかに減少し、XRF は PVC の脱塩酸と対イオンである Cl イオンの減少を検出している。ただし、PVC から発生した Cl の総量は、対イオンの Cl の約 9 倍であった。

ここで、念のため、アルカリとの接触を受けた AMX において対イオンを  $\text{NO}_3^-$  とした場合の XRF 分析も実施した。データは示していないが、対イオンに  $\text{NO}_3^-$  を含む AMX の Cl 強度は、対イオンも Cl の場合の強度よりも低くなった。したがって、ハンドヘルド XRF 分析における Cl 強度の減少には、アルカリとの接触を受けた AMX の対イオン Cl の減少も含まれることが確認された。

図 3-5 を見ると相関係数が低い。可視光反射率の場合よりも偏差が比較的高く、また、得られた結果の変動範囲も比較的狭かった (93~103%)。したがって、アルカリとの接触を受けた AMX の電気的および機械的性能とハンドヘルド XRF データの相関関係は、可視光反射率の相関関係よりも信頼性が低いことが示された。であるが、縦軸が低い点では、Cl 強度は低くなっているのは間違いないので、対イオンが Cl の場合でも、ハンドヘルド XRF を使用して定性分析を行うことが可能であると考ええる。

現場での商用使用する場合には、ある程度の誤差は覚悟のうえで、傾向が把握できることが最も重要と考えられる。さらに、ハンドヘルド XRF は、個々の情報が特徴的な X 線信号から簡単に識別できるため、スタック内で発生したスケールの成分に関する情報をも同時に得ることができる。例えばスケール成分があれば、抵抗は上がるのが予想できるため、単にアルカリによる PVC の劣化以外に性能を推定するための情報を得ることができる。

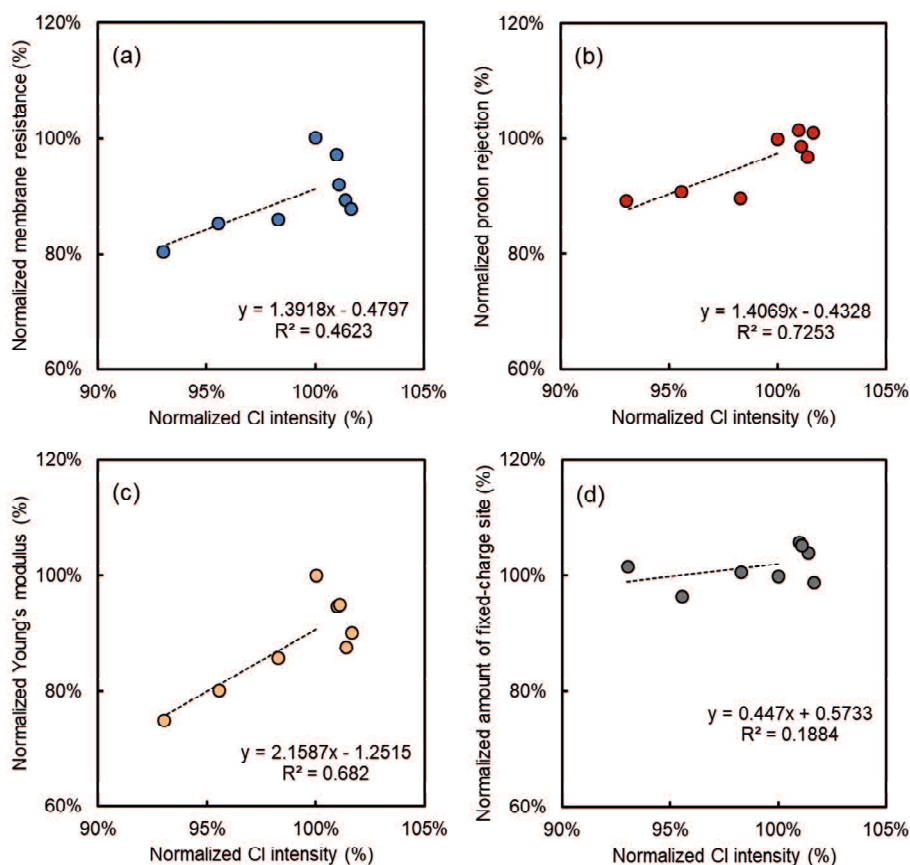


Figure 3-5. Correlation between electrical and mechanical properties and normalized chloride intensity after NaOH immersion at 40 °C: normalized (a) electrical resistance, (b) proton rejection, (c) Young's modulus, and (d) amount of fixed-charge sites.

### 3.4.4 可視光反射率とハンドヘルド XRF 結果の比較

図 3-6 に、40、60、および 80°C すべての浸漬条件での 600 nm における正規化相対全可視光反射率とアルカリ劣化 AMX の正規化 XRF(Cl)強度との相関を示した。ここで、AMX のアルカリ攻撃でポリエン形成が支配的である場合は、式(2)に示すように、PVC の脱塩化水素とポリエン形成が 1 対 1 で起こる反応のため、明確な線形関係が得られなければならないが、線形関係は固定荷電基の脱落が起こる場合は不明瞭となる。予想通り、浸漬条件が異なっても明確な線形関係が得られ、AMX に対するアルカリ攻撃で、ポリエン形成と脱塩酸による色の変化は、明確な相関があることを示した。さらに、温度が異なる場合でも、直線の傾きはある許容範囲(> 0.25 (= 25%))ですべてのデータを単一の回帰線で描画できる。したがって、この結果は、可視光反射率とハンドヘルド XRF 分析の両方が、結果として生じる膜の性能を予測するための有用なツールとして十分な可能性があることを示している。

アルカリ攻撃後の膜性能を予測するために、アルカリ攻撃を受けた IEM の分析の比較を表 3-1 にまとめた。これまでの結果は、PVC を含むアルカリ攻撃を受けた AMX の膜性能の予測にあたっては、可視光分光法と XRF 分析が有用であることを示した。PVC 基材および/またはバインダーは AMX 以外の IEM でも使用されるため、可視光反射率および XRF アプローチには特定の汎用性があると考えられ、PVC を含む IEM のアルカリ攻撃後の性能予測にも迅速に適用される。それは、非破壊の信頼できる DIP となりうる。

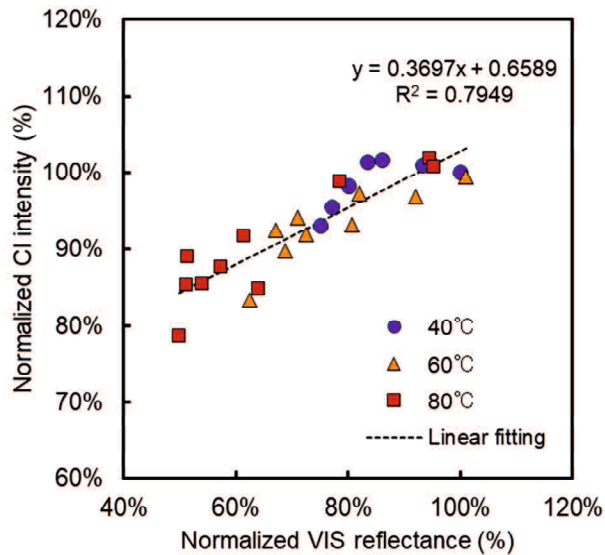


Figure 3-6. A relationship between normalized relative total VIS reflectance and normalized Cl intensity for all immersion conditions.

Table 3-1. Comparison of the analyses for alkali-attacked ion exchange membranes (IEMs) to predict the resulting performance. DIP: diagnosis-in-place; PVC: polyvinyl chloride.

Methods	Used IEMs	Measurable	Possibility as DIP	Reference
UV spectroscopy	Absorbance	Amount of polyene formation due to dehydrochlorination from PVC	No	[15]
	Transmittance		No	-
	Reflectance (relative total)		Yes	<b>In this study</b>
X-ray fluorescence	Cl intensity (2.6 keV, Ka1)	Total Cl amount within the membrane	Yes	<b>In this study</b>



### 3.5 第3章の結論

この研究では、さまざまな条件下で NaOH 溶液に浸漬した後の AMX の電気的および機械的性能を測定し、可視光反射率およびハンドヘルド XRF 分析を実施した。AMX には基材とバインダーの両方に PVC が含まれているため、正規化相対全可視光反射率(浸漬後/オリジナル)は、PVC の脱塩酸によるポリエー形成の程度を、また、XRF 分析は AMX 内で減少する Cl 量を示した。興味深いことに、これらの 40°C でアルカリアタックを受けた AMX については、その光学データと、膜抵抗、プロトン透過阻止率、固定荷電基量、ヤング率などの性能との間に明確な線形相関が認められた。可視光反射率との線形関係は、XRF を使用した場合よりも偏差が小さく、変化範囲が広いことを示したが、ハンドヘルド XRF を使用しても十分に識別可能な線形結果が得られた。さらに、正規化可視光反射率とハンドヘルド XRF データの明確な線形関係が見られ、AMX に対するアルカリアタックは、PVC の脱塩酸によるポリエー形成が支配的であることを明確に示した。さらに、可視光分析と XRF の線形相関を調べると、ポリエー生成はすべての温度(40、60、および 80°C)で生じるにもかかわらず、それぞれの温度での性能低下のメカニズムは同一ではないことがわかった。また、得られたデータにより、アルカリアタックを受けた AMX の性能低下を理解する合理的なメカニズムの提案が可能となった。この研究は、今後、非破壊で迅速な DIP として、現場で、数年間商用プロセスで使用され、CIP 処理を繰り返し受けてきた IEM の分析に役立つと考える。

### 3.6 第3章の参考文献 References

1. Doi, S.; Yasukawa, H.; Kakihana, Y.; Higa, M. Alkali attack on anion exchange membranes with PVC backing and binder: Effect on performance and correlation between them. *J. Membr. Sci.* **2018**, in press, doi:10.1016/j.memsci.2018.11.065.
2. Tanaka, N.; Higa, M. Organic fouling properties of anion-exchange membranes with various electro dialysis conditions. *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.* **2011**, *65*, 362–363, doi:10.11457/swsj.65.362.
3. Tanaka, N.; Nagase, M.; Higa, M. Preparation of aliphatic-hydrocarbon-based anion-exchange membranes and their anti-organic-fouling properties. *J. Membr. Sci.* **2011**, *384*, 27–36, doi:10.1016/j.memsci.2011.08.064.
4. Garcia-Vasquez, W.; Dammak, L.; Larchet, C.; Nikonenko, V.; Grande, D. Effects of acid-base cleaning procedure on structure and properties of anion-exchange membranes used in Electrodialysis. *J. Membr. Sci.* **2016**, *507*, 12–23, doi:10.1016/j.memsci.2016.02.006.

### 3.7 APPENDIX A

#### 3-A-1. アルカリアタック後の AMX の正規化可視光反射率と性能の関係

図 3-A-1 は、40、60、および 80°C での NaOH 浸漬後の 600 nm における正規化可視光反射率と膜性能との関係を示す。この図には、40°C の場合の線形フィッティングラインも描かれている。浸漬温度が高くなると、性能の低下はさらに深刻になり、40、60、および 80°C の場合の勾配は異なった。この結果は、PVC の脱塩酸から起こった性能低下に加え、アニーリング効果による性能低下につながることを示す。

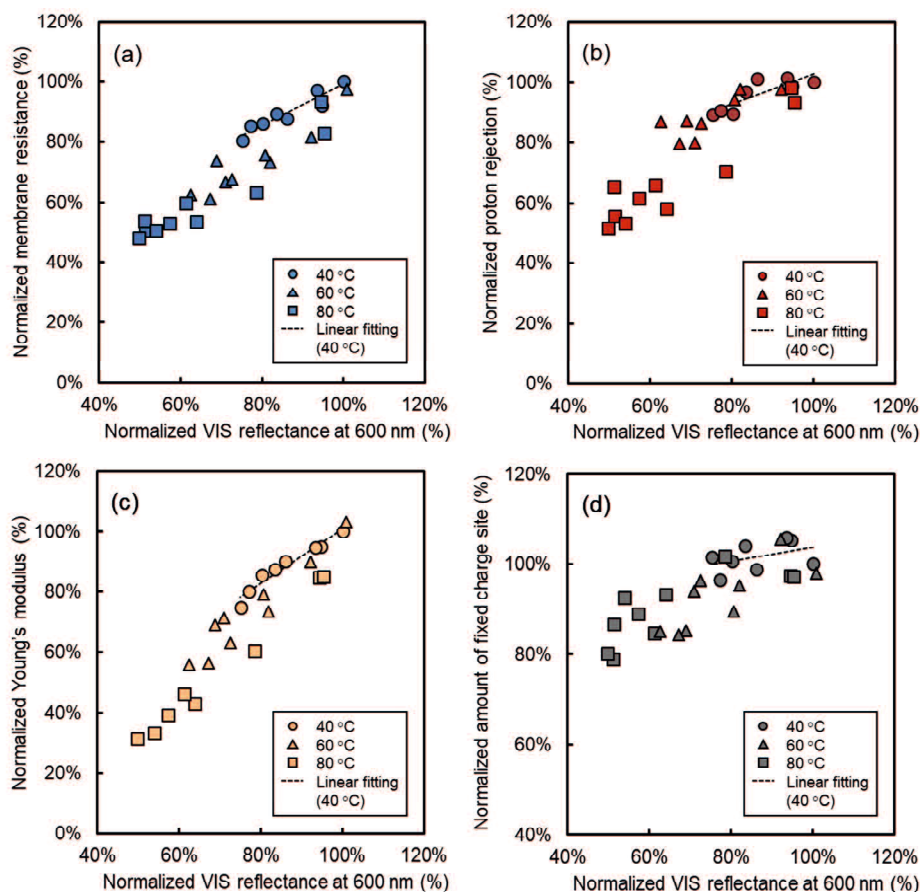


Figure 3-A-1. Correlation between normalized electrical and mechanical performance and normalized VIS reflectance at 600 nm after NaOH immersion at 40 °C, 60 °C, and 80 °C: normalized (a) electrical resistance, (b) proton rejection, (c) Young's modulus, and (d) amount of fixed-charge sites.

#### 3-A-2. アルカリアタック後の AMX の正規化 XRF(Cl)強度と性能の関係

図 3-A-2 は、正規化 XRF(Cl)強度(NaOH 浸漬後/前)と、40、60、および 80°C での NaOH 浸漬後の膜性能との関係を示す。この図には、40°C の場合の線形フィッティングラインも描かれている。可視光反射率の場合と同様に、40、60、および 80°C の場合の性能への Cl 強度依存性も異なっていた。この結果は、固定荷電基の劣化が存在することを示しており、PVC の脱塩酸から開始されたものに加えて、性能低下が加わることになる。

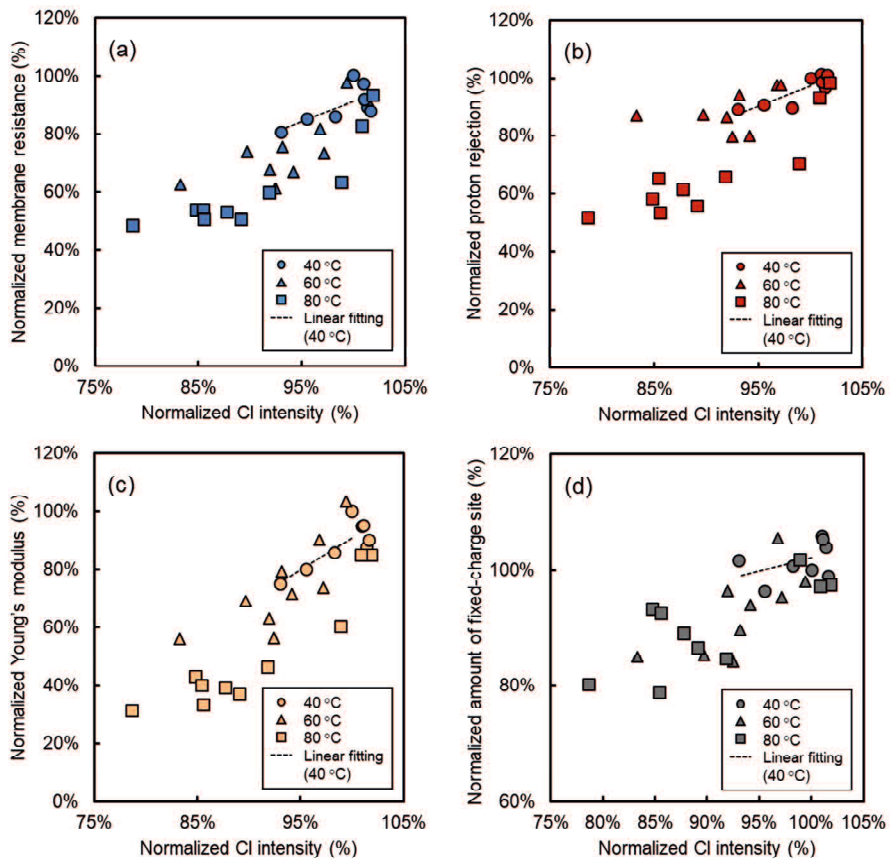


Figure 3-A-2. Correlation between normalized electrical and mechanical performance and normalized Cl intensity after NaOH immersion at 40 °C, 60 °C and 80 °C: normalized (a) electrical resistance, (b) proton rejection, (c) Young's modulus, and (d) amount of fixed-charge sites.

## 第4章 塩ビ含有カチオン交換膜の電気化学的特性のアルカリ劣化

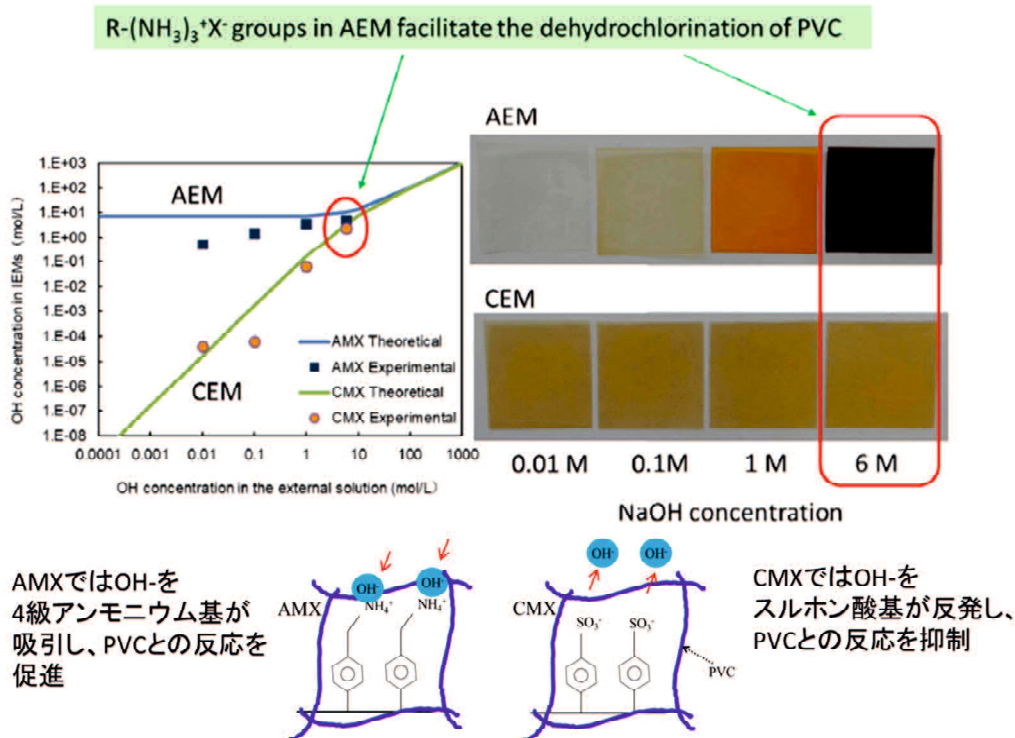
### 4.1 第4章の要旨

産業用電気透析プロセスでは、CIP などのアルカリ洗浄プロセスを行うことで、陰イオン交換膜(AEM)の fouling を抑制し、長期にわたって安定した信頼性の高い運転を可能とする。しかし、このアルカリ CIP は、特に基材および/またはバインダーとしてポリ塩化ビニル(PVC)を含む AEM の場合、PVC の脱塩酸を通じて性能の低下につながる。ただし、このような性能低下は、陽イオン交換膜(CEM)では発生していない。本研究では、基材とバインダーとしてPVCを含む市販CEMを、40°Cの場合についてのみ、体系的なアルカリ浸漬試験を実施した。40°Cのみとしたのは、第2章で、60°C、80°Cでは、筆者が残留応力緩和によると考えた別の因子が交絡するためである。その結果、1M NaOH に 168h 浸漬した場合も膜の色は変化せず、物性変化も認められなかった。

CEMの色、物性が変化しないのはDonnan平衡理論から、外液OH-濃度が0.01Mから1Mの範囲でのCEMの膜内OH-濃度は、AEMの膜内OH-濃度よりもずっと低いと考えた。そこで、分配試験を行ったところ、Donnan平衡理論から導かれる膜内OH-濃度を裏付ける結果となった。そこで、CEMとAEMの膜内OH-濃度が近づくような高濃度条件として6M NaOH に40°Cで浸漬すると、24hでわずかに褐色に、168hで褐色に変わってきた。それでもAEMの色の変化とは程遠い結果となった。

この膜についてフーリエ変換赤外分光法(FTIR)分析では、C=Cに由来するピークがわずかに増えたが、蛍光X線(XRF)の塩素強度は変化を検出できなかった。CEMの膜内OH-濃度がAEMのそれに近い場合でも、CEMのPVCの脱塩酸がほとんど進行しないことを意味する。

この理由として、平均膜内OH-濃度はほぼ同じであっても、AEM、CEMの交換基周辺の局部OH-濃度には違いがあると考えた。すなわち、AEMでは、PVCのそばに正に帯電する4級アンモニウム基があり、OH-を吸引するので、PVCとOH-が反応しやすい。OH-はPVCとの反応に消費されるが、次のOH-を引き寄せ、脱塩酸反応を促進する。一方、CEMでは、PVCのそばに負に帯電するスルホン酸基があり、OH-を反発するので、PVCのそばにOH-が近寄れず、脱塩酸反応を抑制している。



## 4.2 緒言

<第4章の目的>

第2章、第3章で、基材およびバインダーとしてPVCを含む市販AEMを使用して、体系的なアルカリ浸漬試験を実施し、定量化された色の変化と電気化学的特性の変化の間に良好な相関があり、特性の変化を予測するための非破壊検査方法を提案してきた。

Grandeらは商業用AEM、CEMの性能低下を調査してきた[1-6]。その中で、アルカリ処理によるCEMの劣化は少ないことが報告されていた[6]。アルカリ処理してもCEMの色、電気化学的特性、機械的強度特性の変動がAEMのそれよりも少ないのは、Donnan平衡理論によって、外液のNaOH濃度が固定イオン濃度より低い場合には、同じNaOH濃度の外液に浸漬しても、CEMの膜中のNaOH濃度がAEMのそれよりもはるかに低いことによるものと考えられる。

一方では、PVCの化学的分解に関しては多くの研究が行われている。例えば、橋本らは、PVCパイプをアンモニアと水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムの溶液で水熱処理すると、アンモニアが最も効果的に脱塩酸することを報告している[7]。さらに、アルカリアルコキッドによるPVCの脱塩酸では、第4級アンモニウム塩の存在により、アルコキッドの形成を伴うPVCの脱塩酸が促進されるという[8]。さらに、Vasquezらは、市販のAEMでPVCを含むAMXを4級アンモニウム塩の存在下でヒドロキシルイオンと接触させると、AMXのPVCが脱塩酸分解され、ポリエンシーケンスが形成されると報告している[6]。

基材およびバインダーとしてPVCを含むAEMのアルカリ劣化のメカニズムを明らかにするには、CEMのアルカリ劣化を、同じPVCベースの材料を含むAEMと比較することが重要である。しかし、著者の知る限り、CEMについては、アルカリ浸漬条件と浸漬試験後の特性の変動との相関関係に関する体系的な議論の報告はなかった。

本研究の目的は、PVCを基材およびバインダーとして含む市販CEMの性能に対するアルカリとの接触の影響を調査し、同様のPVC材料を使用したAEMのアルカリ劣化メカニズムに関する情報を得ることにある。この目的のために、まず、さまざまな濃度のアルカリ溶液に浸漬した後のAEMおよびCEM内部のヒドロキシルイオン分配を測定した。その後、CEMのアルカリ浸漬試験を、以前に報告されたAEMの手順に倣って体系的に実施した[9,10]。さらに、CEMおよびAEMの前駆体の浸漬試験を実施した。化学分析としてフーリエ変換赤外(FTIR)分光法とXRFを行い、さらに電気化学特性を調べ、得られた結果をAEMの結果と比較した。

## 4.3 実験

### 4.3.1 実験材料

この研究では、Neosepta®CMX を市販の均質 CEM として使用し、比較対照の均質 AEM として Neosepta®AMX を使用した(両方とも日本の ASTOM Corporation から提供)。CMX と AMX はどちらも工業用の標準グレードであり、それらの基本的な特性を表 4-1 に記載した。CEM と AEM の前駆体も ASTOM Corporation から供給された。CMX と AMX は両方とも、基材とバインダーに塩ビを含み、ペースト法で製造して前駆体を得、その後、イオン交換基を導入している[11,12]。

Table 4-1. Materials and properties of CMX and AMX (PVC - polyvinyl chloride).

	Backing	Binder	Thickness (mm)	Ion-exchange capacity (meq. / g-dry-memb)	Water Content (%)
CMX	PVC	PVC	0.169	1.73	28.6
AMX	PVC	PVC	0.143	1.47	20.9

### 4.3.2 CMX および AMX のヒドロキシルイオン濃度の推定

CMX および AMX を 0.01 M、0.1 M、および 1 M の NaOH 溶液に浸漬し、膜のヒドロキシルイオン濃度を実験的に決定した。さらに、CMX と AMX を 6 M NaOH 溶液に浸して同じ測定を行った。この 6 M という濃度は、2 つの膜の固定イオン濃度とほぼ同じである。まず、膜の試験片を 0.5 M NaCl 溶液に浸し、CMX の対イオンを Na<sup>+</sup> イオンに、AMX の対イオンを Cl<sup>-</sup> イオンに完全に交換した。次に、試験片を 0.01 M、0.1 M、1 M、および 6 M の NaOH 溶液に 25°C で 1 時間浸漬した。それらを溶液から除去し、脱イオン水ですすぎ、膜上の表面水をワイパーで除去した。次に、各サンプルを体積 V<sub>0</sub> の 0.5 M NaCl 溶液に 30 分間浸漬した。各試験片を取り出した後、溶液の pH の変化を pH メーター (D-51、堀場、日本) を使用して測定し、溶液 C<sub>s</sub> のヒドロキシルイオン濃度を計算した。試験片を、表面の水は除去した後、湿った状態のまま計量し、真空オープンを使用して 60°C で 24 時間乾燥させた。サンプルの含水量 V<sub>m</sub> は、試験片の湿重量から乾燥重量を引くことにより計算された。試験片 C<sub>m</sub> のヒドロキシルイオン濃度は、次の式を使用して計算した。

$$C_m = \frac{C_s V_0}{V_m} \quad (4-1)$$

### 4.3.3 アルカリ浸漬試験

#### 4.3.3.1 低 OH 濃度試験

CMX のアルカリ浸漬試験は、前報[9,10]で説明した AMX でのアプローチと同次方法で実施された。CMX および AMX は、サプライヤーより 40°C 未満の温度で使用することが推奨されている。ただし、前報では、推奨温度 40°C での実験に加えて、著者は加速試験として 60°C および 80°C で AMX の浸漬試験も実施した。この結果、高温では AMX の含水量が増加し、アルカリを含まない水に浸漬した場合でも電気抵抗が減少することが観察された。これは、アルカリの影響ではなく、製造時に膜内に生じた架橋構造の残留応力が高温浸漬試験で緩和された影響が表れてしまったと考えた[9]。したがって、今回、CMX は 40°C のみで浸漬試験を実施し、化学分析と特性評価のための試験片を取得した。低 OH 濃度試験のアルカリ濃度は、0.01 M、0.1 M、および 1 M NaOH であった。対照として脱イオン水を使用して試験も実施した。浸漬時間は 3 時間、24 時間 (1 日)、および 168 時間 (1 週間) であった。

#### 4.3.3.2 高 OH 濃度試験

Donnan 平衡理論によれば、低濃度テストの条件下では、CEM 膜内のヒドロキシルイオン濃度は、外部溶液の濃度よりもはるかに低くなる。一方、外部溶液の濃度が IEM の固定イオン濃度よりも高い場合、CEM 膜内のヒドロキシルイオン濃度は外部溶液のヒドロキシルイオン濃度にほぼ等しくなり、これは、AEM の膜内ヒドロキシルイオン濃度ともほぼ同じであると予測される。この章の実験の目的は、2 つの膜のヒドロキシルイオン濃度がほぼ類似している場合に、第 4 級アンモニウム基を含む AEM とスルホン酸基を含む CEM の化学構造の違いが、PVC のアルカリ分解にどう影響するかの違いを確認することにある。そこで、2 つの膜を高濃度 (6 M) の NaOH 溶液に浸漬した。

この研究で使用した AMX および CMX はペースト法により製造される[11,12]。この方法では、PVC 基材織布を、モノマー、PVC バインダー、および開始剤の混合物であるペーストに浸す。ペースト材料は加熱により重合し、各膜の前駆体を形成する。次に、スルホン酸基が CMX に導入され、第 4 級アンモニウム基が AMX に導入される。

イオン交換基の効果を確認するために、イオン交換基を導入する前のそれぞれの前駆体も 40 °C の 6 M NaOH 溶液に浸漬した。浸漬時間は 3 時間、24 時間 (1 日)、および 168 時間 (1 週間) であった。

#### 4.3.4 化学分析

アルカリ浸漬試験を行ったサンプルについて、FTIR スペクトルと塩素の Ka 線の XRF 強度を測定した。FTIR は、Bruker Optics 社の LUMOS を使い、ATR 法で測定された。FTIR の対象となるすべてのサンプルは予め 0.5 M NaCl 水溶液に浸し、CMX および AMX の対イオンがそれぞれ Na<sup>+</sup>イオンと Cl<sup>-</sup>イオンになるようにした。その後、40°C 以下で真空乾燥を 4 時間以上実施した。

塩素の Ka 線の XRF 強度は、Rigaku 社 ZSX Primus II によって測定された。CMX および AMX の対イオンが Na<sup>+</sup>イオンと NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンになるように、すべてのサンプルを NaNO<sub>3</sub> の 0.2 M 水溶液に浸漬した後、40°C 以下で 4 時間以上真空乾燥した。実験の詳細な手順は、前報[9,10]に記載した。

#### 4.3.5 膜特性の特性評価

膜の特性を評価するために、すべてのサンプルを 0.5 M NaCl 水溶液に浸し、CMX と AMX の対イオンがそれぞれ Na<sup>+</sup>イオンと Cl<sup>-</sup>イオンになるようにした。ヤング率、含水率、イオン交換容量 (IEC)、電気抵抗、CMX のヒドロキシルイオン透過阻止率などの機械的および電気的特性を評価したが、方法は前報[9,10]を参照されたい。

試験片のヒドロキシルイオン透過阻止率は、Pt 電極を備えた 2 つのチャンバーからなるハンドメイドのアクリルプラスチックセルを使用して測定した。0.5 M NaOH 溶液と 3 M NaOH 溶液をそれぞれアノードセルとカソードセルに注入した。各溶液をマグネティックスターラーで攪拌し、25°C に維持した。10 A / dm<sup>2</sup> の電流密度を 3600 秒間電極間に印加した。テスト前 (M1) およびテスト後 (M2) のカソードセル内のヒドロキシルイオンのモル数を、0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液で滴定して、次の式に従ってヒドロキシルイオン透過阻止率 (P<sub>OH</sub>) を求めた。

$$P_{OH} = \frac{M2}{M1} \quad (4-2)$$

同様に、アルカリ浸漬試験前の膜特性は、次のように正規化された特性比 (PR<sub>x</sub>) を計算することにより、試験後の膜特性と比較した。

$$PR_x = \frac{p_x^{after}}{p_x^{before}} \quad (4-3)$$

ここで、P<sub>x</sub> after と P<sub>x</sub> before はそれぞれアルカリ浸漬試験の前後の膜特性を示す。

(例、x = Y: ヤング率、W: 含水率、IEC: イオン交換容量、ER: 電気抵抗、OH: ヒドロキシルイオン透過阻止率、CO: co-ion 透過阻止率)。



## 4.4 結果と考察

### 4.4.1 CMX および AMX のアルカリ濃度の測定

IEM が  $C_{\text{NaOH}}$  濃度の NaOH 溶液に浸漬された場合、平衡状態の IEM のヒドロキシルイオン濃度  $\bar{C}_{\text{OH}}$  の理論値は、次の式から計算できる。簡単のために、標準化学電位差と溶液中のイオンの活量係数は膜のそれと等しいと仮定した[13]。(4-4)はカチオン交換膜、(4-5)はアニオン交換膜である。

$$\bar{C}_{\text{OH}} = C_{\text{NaOH}} / K_{\text{don}} \quad (4-4)$$

$$\bar{C}_{\text{OH}} = C_{\text{NaOH}} K_{\text{don}} \quad (4-5)$$

ここで、 $K_{\text{don}}$  はドナン平衡定数であり、膜の電気的中性条件とドナン理論の方程式から次のように計算される。

$$K_{\text{don}} = \frac{z_x C_x}{2C_{\text{NaOH}}} + \sqrt{\left(\frac{z_x C_x}{2C_{\text{NaOH}}}\right)^2 + 1} \quad (4-6)$$

ここで、 $z_x$  と  $C_x$  は、膜固定電荷の価数と濃度である。 $(z_x$  は AEM の場合は 1、CEM の場合は -1)。

CMX および AMX のヒドロキシルイオン濃度は、これらの式を使用して推定できる。CMX の場合、 $C_x$  は、IEC と  $W$  (表 4-1 に記載) を使用して 6M と計算された。そこで、式(4-4)に  $C_x = 6 \text{ M}$  を代入して理論曲線を計算できる。得られた理論値と実験値を図 4-1 に示した。

CMX の理論曲線は、共イオンとしてのヒドロキシルイオン濃度が外部溶液の濃度よりもはるかに低いことを示している。たとえば、CMX を 0.01 M NaOH 溶液に浸した場合、CMX 膜内のヒドロキシルイオン濃度は  $1.7 \times 10^{-5} \text{ M}$  であり、外部溶液の濃度のほぼ  $1 / 1,000$  である。膜内の濃度は外部溶液の濃度と同じように増加するが、CMX の膜内ヒドロキシルイオン濃度は、外部溶液濃度 1 M NaOH 溶液に浸漬した場合でも、その約  $1/6$  である 0.16 M であることが観察された。対照的に、CMX が 6 M NaOH 溶液に浸漬された場合は、膜内濃度は 3.7 M であることが観察され、これは外部溶液濃度の約 60%となる。

次に実験値を見てみる。外部溶液として 0.01 M、1 M、および 6 M NaOH の実験で、CMX の膜内 OH 濃度はそれぞれ  $3.9 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、0.062 M、および 2.5 M と推定された。これら実験値はいずれも、図 4-1 に示す理論曲線とほぼ一致した。これは、Donnan 平衡理論に基づく方程式に固定イオン濃度を代入すれば、CEM のヒドロキシルイオンなどの共イオン濃度を定量的に推定できることを示している。CEM が低 OH 濃度の溶液に浸漬されている場合、CEM の共イオンの濃度の理論計算と実験値はいずれも外部溶液の濃度よりもはるかに低いことを示した。

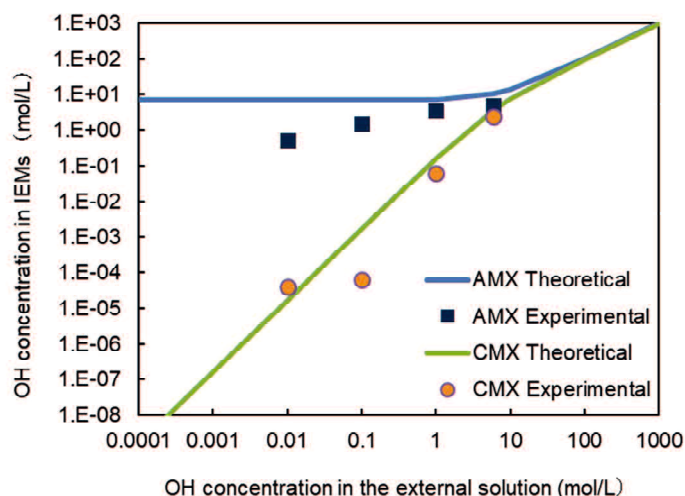


Fig. 4-1. Theoretical and experimental values of hydroxyl ion concentration in the ion-exchange membranes (IEMs) as a function of external solution concentration.

一方、AMX の場合、表 4-1 に示す IEC および W を使用して  $C_x$  は 7M と計算された。したがって、 $C_x = 7\text{ M}$  を式(4-5)に代入することにより、理論曲線が得られた。25°C で得られた理論値と実験結果も図 4-1 に示されている。CMX とは対照的に、理論計算は対イオンとしてのヒドロキシルイオンの濃度を示すが、低濃度の NaOH 溶液では、AMX の外部イオン溶液の濃度に関係なく、固定イオン濃度の 7 M に近くなる。外部溶液の濃度が固定イオン濃度よりも高い場合、AMX の対イオン濃度は外部溶液濃度の増加とともに増加し、外部溶液濃度にほぼ等しくなる。

実験値については、より低い NaOH 濃度で AEM を浸漬した場合、実験値と理論曲線の間にいくらかの偏差が観察されたもののほぼ一致した。この偏差の理由の 1 つは、低濃度のヒドロキシルイオンを含む溶液に試験片を浸漬したときに、固定電荷の対イオンと溶液中のヒドロキシルイオンとの間で完全なイオン交換が発生しなかったためであろうと考える。ヒドロキシルイオンによる化学的劣化の影響を最小限に抑えるために、試験片は NaOH 溶液に 1 時間しか浸していない。また、考えられる理由のもう一つは、浸漬試験中の脱塩酸反応により塩酸が生成され、発生した塩酸が試験片中のヒドロキシルイオンとの中和反応により、ヒドロキシルイオンが消費された可能性がある。したがって、試験片内部の OH 濃度は、計算から得られた OH 濃度よりも低くなったと考える。

図 4-2 および 4-3 は、それぞれ、NaOH 濃度のさまざまな溶液に浸漬した後の CMX および AMX 試験片の写真を示した。すべての CMX テストピースで色の変化は観察されないが、AMX テストピースの色は、NaOH 濃度の増加に伴い、透明から明るい黄色、橙、深紫色に変化した。これは、AMX の試験片で PVC の脱塩酸が発生したことを示している。CMX には、AMX と同様に、基材およびバインダーとして PVC が含まれているが、CMX の色は変わらなかった。

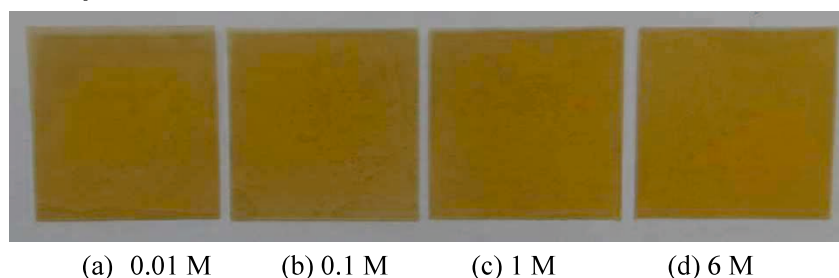


Fig. 4-2. Color change of the CMX test pieces immersed in solutions of different NaOH concentrations for 1 h at 25 °C.

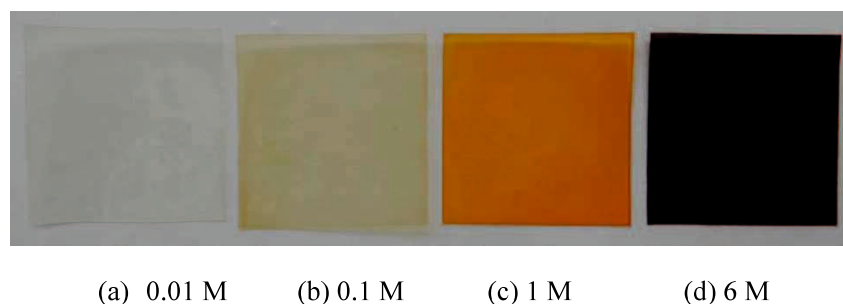


Fig. 4-3. Color change of the AMX test pieces immersed in solutions of different NaOH concentrations for 1 h at 25 °C.

図 4-1 に示す CMX と AMX の試験片を比較すると、CMX のヒドロキシルイオンの濃度は AMX のそれとはかなり異なることがわかる。理論曲線は、AMX を 0.01 M NaOH 溶液と 1 M NaOH 溶液に浸漬すると、そのヒドロキシルイオン濃度がそれぞれ CMX の約  $4 \times 10^5$  倍、40 倍になる。ただし、固定イオン濃度に近い 6 M NaOH の場合、AMX の OH 濃度は CMX の OH 濃度とほぼ等しくなる。実験点は CMX が 2.5M、AMX が 5M であった。より高い濃度での浸漬試験中に脱塩酸反応がヒドロキシルイオン濃度によってのみ支配されるならば、AMX と

同様の脱塩酸が CMX でも発生すると予想される。それにもかかわらず、高濃度(6 M)でも、浸漬試験中に CMX で色の変化は観察されなかった。この現象は、これらの実験条件下で CMX に脱塩酸反応がほとんど発生しなかったのは、単に膜内濃度の問題ではなく他の因子が寄与していることを示唆している。

過去の報告での仮説は、第 4 級アンモニウム基が PVC の脱塩酸反応を促進すると述べている[6]。前述の結果は、この仮説を支持するものとなった。次の章では、この仮説を確認するために、CMX の体系的なアルカリ浸漬試験を実施した。

#### 4.4.2 CMX の体系的なアルカリ浸漬試験

##### 4.4.2.1 色の変化

###### 4.4.2.1.1 低 OH 濃度試験

図 4-4(a)では、さまざまな NaOH 濃度と浸漬時間に対する CMX テストピースの色の変化を示した。すべての試験条件下で、CMX 試験片に色の変化は観察されなかった。図 4-4(b)では、AMX テストピースの色の変化を示した。AMX の場合、初期の試験片は透明であり、アルカリを含まない脱イオン水に浸漬した場合は色の変化は観察されなかった。しかし、アルカリ溶液に浸漬すると、浸漬時間が長くなるにつれて色が徐々に黄色、橙色、赤、紫に変わり、試験片は最終的に濃紫色に変わった。NaOH 濃度が高いほど、色が深紫色に変化するのに必要な浸漬時間が短くなった。

AMX 内のヒドロキシイオン濃度が Donnan 理論を使用して得られた計算曲線に従って一定の値を保持し、外部溶液濃度に依存しない場合、試験片の色の変化は浸漬溶液のアルカリ濃度に依存しないはずである。ただし、0.01 M NaOH 溶液に 3 時間、24 時間、および 168 時間浸漬した試験片の色は、それぞれ黄色、橙色、赤色であり、1 M NaOH 溶液に浸漬したものは濃い紫色であった。図 1 に示すように、AMX 内の OH 濃度実験点は外部濃度の低下とともに減少した。これは、色の変化の観察結果と膜内濃度の実験結果とが一致していることを意味する。

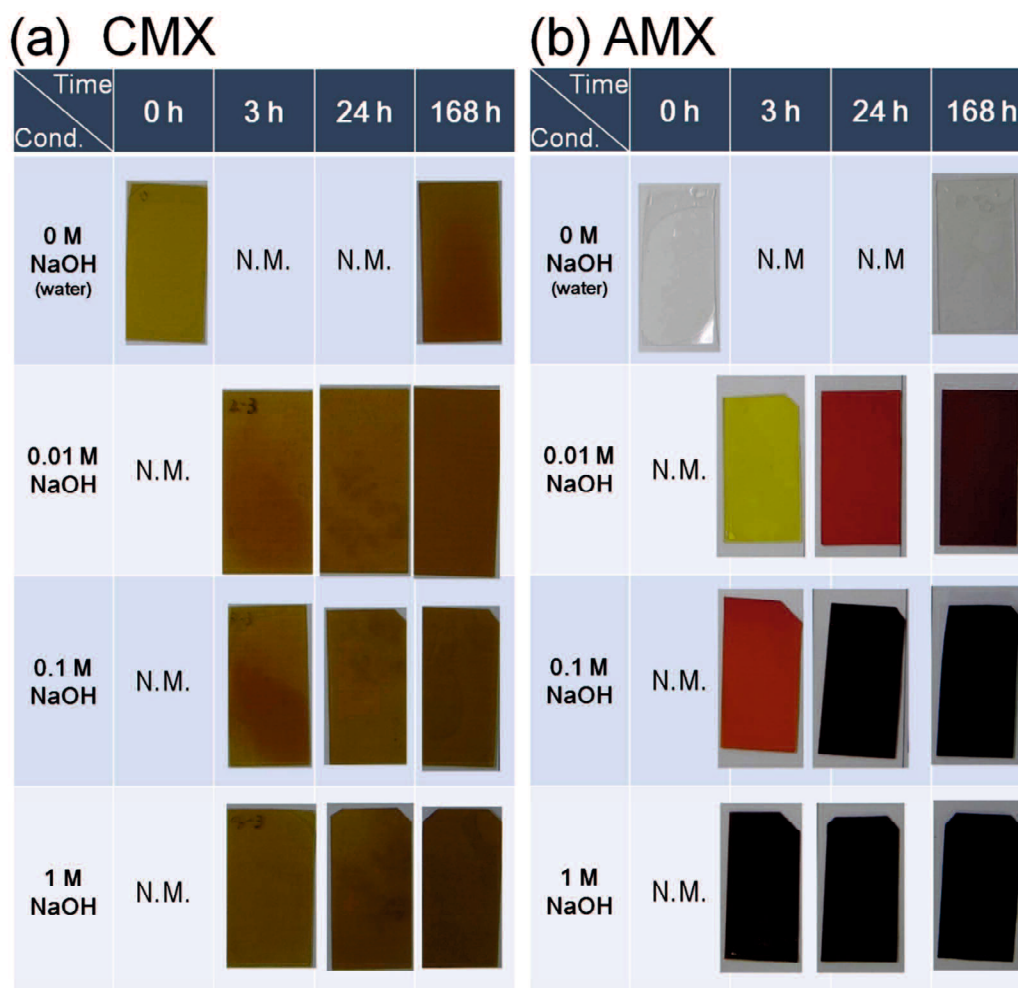


Fig. 4-4. Color change of test pieces with respect to various NaOH concentrations and immersion time periods (40 °C) (a) CMX (b) AMX (N.M. - No membrane). The photos of AMX were cited from [9] and rearranged.

#### 4.4.2.1.2 高 OH 濃度試験

図 4-5 では、6 M NaOH 溶液に最大 168 時間浸漬した CMX、AMX、CMX 前駆体、および AMX 前駆体の試験片の色の变化を示した。CMX 試験片を 6 M NaOH 溶液に浸漬すると、3 時間では色の变化は観察されなかったが、168 時間ではオレンジ色に変色した。これは、CMX が CEM であるにもかかわらず、高 OH 濃度のアルカリ溶液に長時間浸漬すると色が変わることを示した。対照的に、AMX 試験片を 6 M NaOH 溶液に浸漬すると、3 時間以内にすぐに深紫色に変わり、浸漬時間が長くなるにつれて色がさらに濃くなった。AMX は透明から深紫色への劇的な色の变化を示し、CMX は黄色から橙色への色の变化を示したが、CMX 前駆体と AMX 前駆体の両方の外観に変化は見られなかった。CMX 前駆体はスチレンとジビニルベンゼンマトリックスを含み、AMX 前駆体はクロメチルスチレンとジビニルベンゼンマトリックスを含む。前者にはスルホン化反応によりスルホン酸基が与えられ、後者にはトリメチルアミンとの四級化反応により四級アンモニウム基が与えられ、それぞれ CEM および AEM が製造される。しかし、イオン交換基を持たないマトリックスは疎水性であるため、両方の前駆体の水分含有量はほぼゼロであった。したがって、ヒドロキシルイオンは 2 つの前駆体のマトリックス内に浸透できず、それにより、長時間にわたって高ヒドロキシルイオン濃度で実施された厳しいアルカリ浸漬試験中であっても、PVC 脱塩酸は起こらなかった。

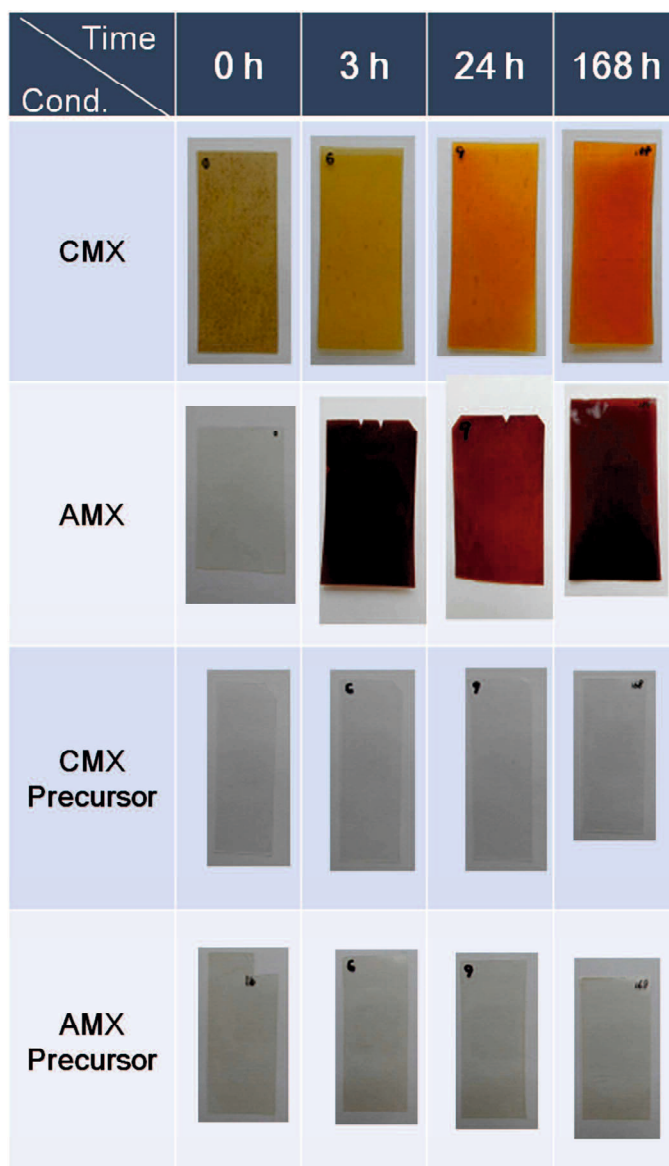


Fig. 4-5. Color change in various test pieces with respect to 6 M NaOH concentration and varied immersion time periods (40 °C).

#### 4.4.2.2 ATR-FTIR 測定

前述のように、アルカリ浸漬試験中の CMX および AMX 試験片の視覚的な色の変化に明らかな違いが観察された。この章では、これらの色の変化の理由を説明するために、ATR-FTIR を使用した浸漬試験の前後の膜の化学構造変化を、先行文献[9、10]で説明した手順に従って調査した。

図 4-6(a) には、0.01 M、0.1 M、および 1 M の NaOH 溶液に 168 時間浸漬した CMX 試験片の ATR-FTIR スペクトルの比較を示した。浸漬前のスペクトルも、比較のためにここでは初期膜として示した。ATR-FTIR 測定の前に、試験片を 0.5 M NaCl 溶液に 24 時間以上浸漬することにより、固定電荷の対イオンを Na<sup>+</sup>イオンに変更した。

定量的な議論のために、1190 cm<sup>-1</sup> のスルホン酸基に由来するピークを使用して、得られたスペクトルを正規化した。付録 A に示すように、浸漬試験前後の IEC は変化しておらず、スルホン酸基の分解が発生していないことを明確に示唆している。他のピーク帰属を決めるにあたり文献[6]を参照した。

低 NaOH 濃度に浸漬された CMX の場合、PVC に関するピーク、すなわち、ν(C-Cl) 伸縮に対応する 639 および 690 cm<sup>-1</sup> のバンド、1254 cm<sup>-1</sup> のピークは隣接する C 原子に塩素原子が含まれる場合の δ(CH<sub>2</sub>) の振れ、およ

び PVC からのメチレンはさみの変形による  $1425\text{ cm}^{-1}$  のバンドは、初期膜と変わらない。さらに、 $\nu(\text{C}=\text{C})$  振動に関して  $1500\sim 1650\text{ cm}^{-1}$  で観測された広帯域強度も、初期膜と違いはなかった。したがって、これらのスペクトルは、CMX を  $1\text{ M NaOH}$  のアルカリ溶液に  $168$  時間浸漬した場合、化学反応が発生していないことを明確に示している。これらの結果は、そのような条件下で浸漬された CMX 試験片に色の変化がない目視観察の結果と一致した。

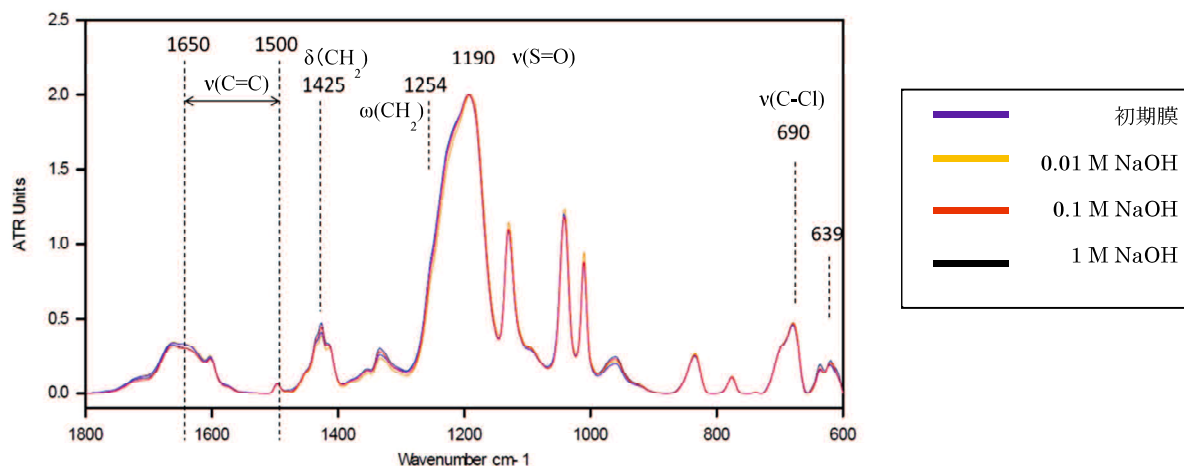


Fig. 4-6(a). Attenuated total reflection (ATR)-Fourier transform infrared (FTIR) spectra of CMX before and after immersion in alkaline solutions for the low concentration test.

図 4-6 (b) では、 $6\text{ M NaOH}$  溶液に  $168$  時間浸漬した CMX 試験片の ATR-FTIR スペクトルと元の試験片の ATR-FTIR スペクトルの比較を示した。付録 4-A に示すように、 $6\text{ M NaOH}$  の場合でもスルホン酸基の分解がないことを確認できたので、得られたスペクトルを同じように正規化した。NaOH 濃度が  $6\text{ M}$  と高い場合、 $(\text{C}-\text{Cl})$  伸縮バンドに属するバンド  $639\text{ cm}^{-1}$  のピークは初期膜と比べてわずかに減少しており、ポリエチン形成に由来する  $1600\sim 1650\text{ cm}^{-1}$  のバンドは、初期膜のバンドと比較してわずかに増加している。すなわち、塩ビの脱塩酸とそれに続くポリエチンの形成を示唆するこれらの化学構造変化は、厳しい浸漬条件下ではわずかに起こっていると考えられる。したがって、図 5 に示す厳しい条件下での CMX のわずかな色の変化は、PVC の脱塩酸によるポリエチンの形成による可能性がある。

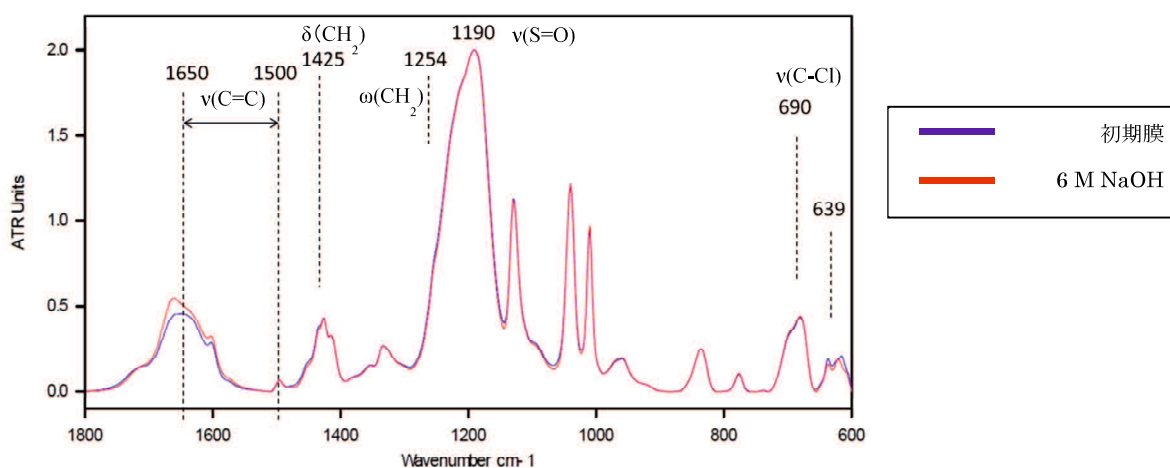


Fig. 4-6 (b). ATR-FTIR spectrum of CMX before and after immersion in  $6\text{ M}$  alkaline solutions for the high concentration test.

図 4-7(a)は、0.01 M、0.1 M、および 1 M の NaOH 溶液に 168 時間浸漬した AMX 試験片の ATR-FTIR スペクトルと、初期膜の ATR-FTIR スペクトルの比較を示している。AMX の場合、ATR-FTIR 測定の前に、対イオンが Cl<sup>-</sup>イオンとしてある。AMX のクロロメチルスチレン(CMS)およびジビニルベンゼン(DVB)マトリックスの芳香環はアルカリ浸漬試験後も分解されなかったため、スペクトルは CMS-DVB の芳香環のブリージングモード起因する 1489 cm<sup>-1</sup> のピークを使用して正規化された[6]。より低い NaOH 濃度に浸漬した AMX の場合、639 cm<sup>-1</sup>、690 cm<sup>-1</sup>、1254 cm<sup>-1</sup>、および 1425 cm<sup>-1</sup> の PVC に由来するピークは、NaOH 濃度が増加するに従ってアルカリ浸漬後に明らかに低下してゆく。さらに、1500~1650 cm<sup>-1</sup> でのブロードバンドの強度は大幅に増加した。これらのスペクトルの変化は、低 NaOH 濃度(0.01 M)でも AMX をアルカリ溶液に浸漬すると、PVC 脱塩酸とそれに続くポリエン形成が発生したことを明確に示している。したがって、これらの化学構造の変化が、AMX の視覚的な色の変化を、CMX の視覚的な色の変化よりも劇的なものとしている。

一方、(C = O)振動に起因する 1700~1800 cm<sup>-1</sup> の広帯域の強度も増加することは注目に値する。これは、PVC 脱塩酸とポリエン形成の過程でカルボニル基が生成することを意味するが、そのメカニズムはまだ不明である。

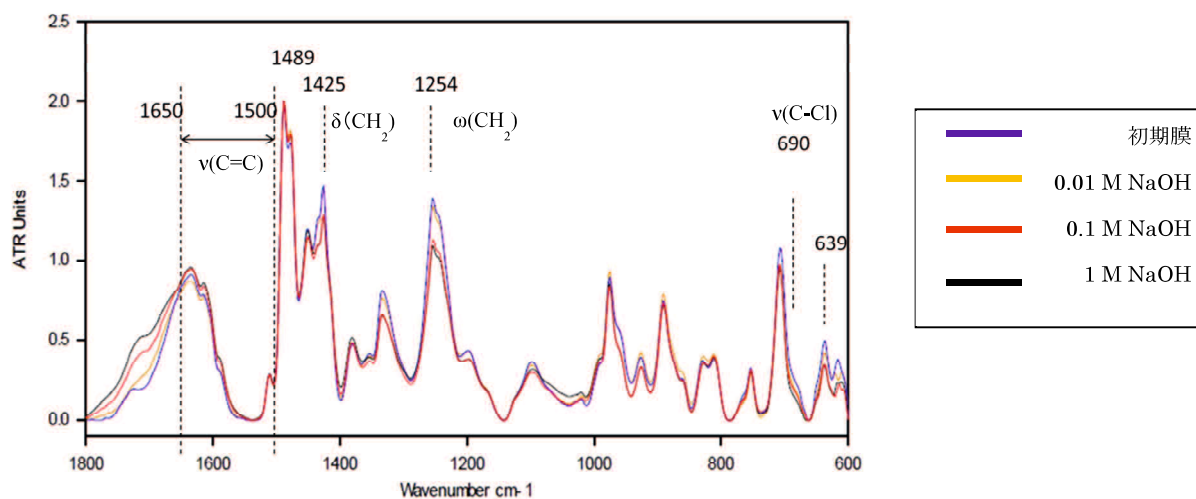


Fig. 4-7 (a). ATR-FTIR spectrum of AMX before and after immersion in alkaline solutions under different conditions.

図 4-7(b)は、厳しい条件(168 時間 6 M NaOH 溶液)に浸漬した AMX 試験片の ATR-FTIR スペクトルと、初期膜の ATR-FTIR スペクトルの比較を示している。より低い NaOH 濃度のシナリオの場合と比較して、PVC に帰属する 639、690、1254、および 1425 cm<sup>-1</sup> のバンドは大幅に減少し、ポリエン形成に帰属する 1500~1650 cm<sup>-1</sup> の広いバンドは大幅に増加した。したがって、高濃度試験、低濃度試験両方に 168 時間浸漬した AMX の色は肉眼上は飽和しているように見えるが(これらの両方とも色は深紫色)、PVC の脱塩酸分解とそれに続くポリエン形成は NaOH 濃度の増加とともにさらに進行している[9]。

さらに、(C = O)振動に起因する 1700~1800 cm<sup>-1</sup> の広帯域の強度も大幅に増加している。

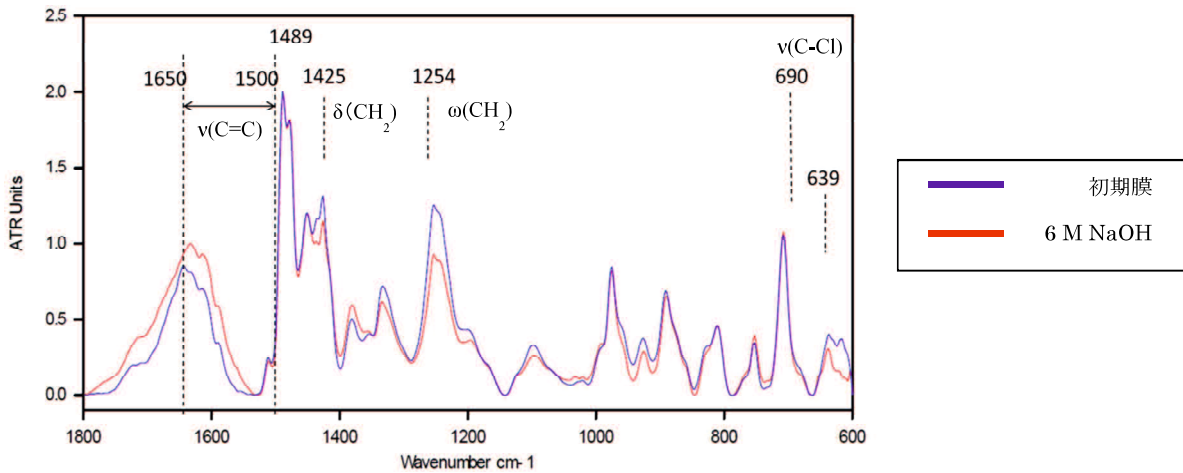
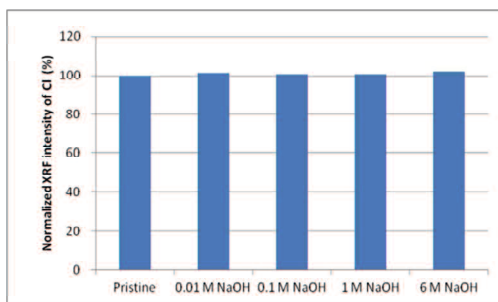


Fig. 4-7 (b). ATR-FTIR spectrum of AMX before and after immersion in 6 M alkaline solutions for the high concentration test.

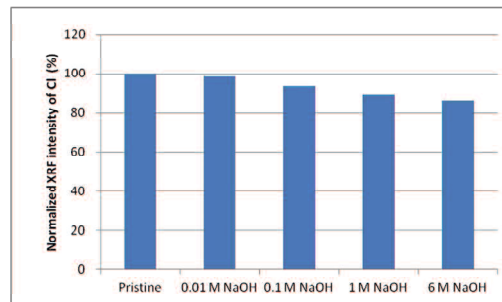
#### 4.4.2.3 XRF 測定

図 4-8(a) および 8(b) は、それぞれ 168 時間浸漬した CMX および AMX 試験片の XRF 測定を使用して、初期膜の塩素強度で割り返して正規化された塩素強度に対するアルカリ濃度の影響を示している。CMX の場合、正規化された塩素強度の変化は観察されなかった。対照的に、AMX の場合、NaOH 濃度が増加するにつれて、正規化塩素強度は減少した。塩素強度の減少は、NaOH 濃度の増加とともに PVC の脱塩酸が増加することを意味する。特に、試験片を 1 M NaOH に 40°C で 168 時間浸漬すると、AMX の PVC の約 10% が失われることになる。

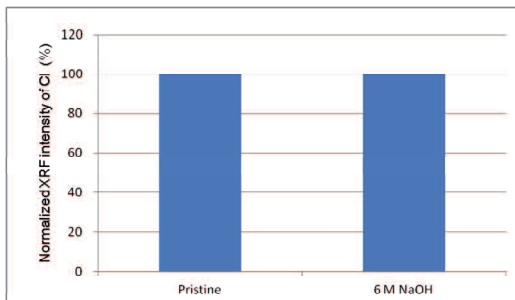
CMX 前駆体と AMX 前駆体の正規化された塩素強度は、それぞれ図 4-8(c) と 8(d) に示されている。これらの図から、強度値は浸漬試験の前後でまったく変化しないことがわかった。



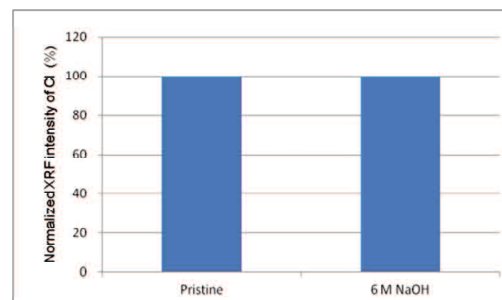
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4-8. Normalized chlorine intensities obtained using XRF measurements before and after immersion in solutions of different alkali concentrations (a) CMX (b) AMX (c) CMX precursor (d) AMX precursor.



#### 4.4.2.4 化学分析結果まとめとPVC分解のメカニズム

アルカリ溶液に浸漬したCMXおよびAMXの化学分析の結果を以下に要約した。

AMX:

ATR-FTIR測定では、PVC分解に由来するピークの減少とポリエー形成に由来するピークの増加が観察された。NaOH濃度が増加するにつれて、これらのピークの変化が増加した。XRF測定では、NaOH濃度が増加するにつれて塩素強度が減少した。これらの結果は、PVCの脱塩酸がAMXで発生したことを示している。

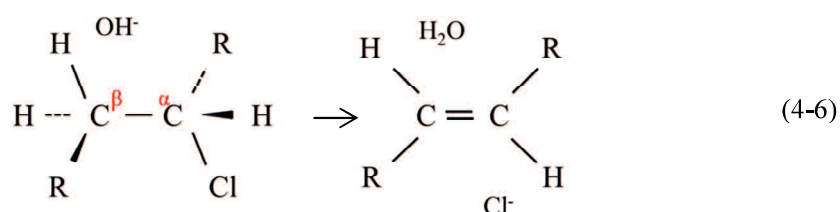
AMXのATR-FTIRスペクトルでは、1700~1800 cm<sup>-1</sup>での広帯域強度の増加は、アルカリ浸漬試験中のカルボニル基の生成を示唆している。過去の報告では、次亜塩素酸ナトリウムとの接触により、1779 cm<sup>-1</sup>でのカルボニルバンドの形成が観察された[5]。しかし、著者の知る限り、アルカリとの接触でPVCが分解し、カルボニルが形成されたという報告はなかった[2、3、5、6]。カルボニル形成のメカニズムは将来の研究課題としたい。

CMX:

ATR-FTIR測定では、1 M NaOHまでの浸漬試験中にPVC由来のピークに変化は観察されず、XRF測定を使用して得られた塩素強度にも変化は観察されなかった。ただし、6 M NaOHに168時間浸漬すると、C=C結合の伸縮振動を示すピークが得られたが、XRFでの塩素強度の低下は確認されなかった。これはおそらく、XRFが塩素含有量のわずかな変化を検出できなかったためであろう。付録4-Aに示すように、CMXのIECに変更は観察されなかった。これらの観察結果は、アルカリとの接触によってCMXの化学構造はほとんど起こらなかったことを意味する。

CMXでのPVCの脱塩酸反応は、NaOH濃度が高く、浸漬時間が長いなどの厳しいアルカリ浸漬条件下でのみ発生したと思われる。

PVCの脱塩酸反応は、ハロゲン化アルキルのE2機構によるハロゲン脱離と考えられる[17]。



$\beta$ 炭素についている $\beta$ 水素がOH<sup>-</sup>によって引き抜かれると、余った電子がC-C結合の $\pi$ 結合になり、Cl<sup>-</sup>が外れる。この2分子反応が同時に起こるのでE2機構となる。

AMXとCMXにおけるヒドロキシルイオンとの相互作用の違いを図4-9で示した。アニオン交換膜の4級アンモニウム基は、正に帯電しておりOH<sup>-</sup>などの塩基を吸引する。バインダーや基材織布のPVCのそばに4級アンモニウム基があれば、OH<sup>-</sup>を吸引し、対イオンに落ち着くまでにPVCの脱塩酸反応が先に起こってしまう。それでも引き寄せるので次から次へとOH<sup>-</sup>が供給され続けることになる。他方、これがスルホン酸基のように負に帯電していれば、OH<sup>-</sup>などの塩基を反発して遠ざけてしまい、PVCに近づくことができない。このために、反応を抑制する効果があると考えられる。

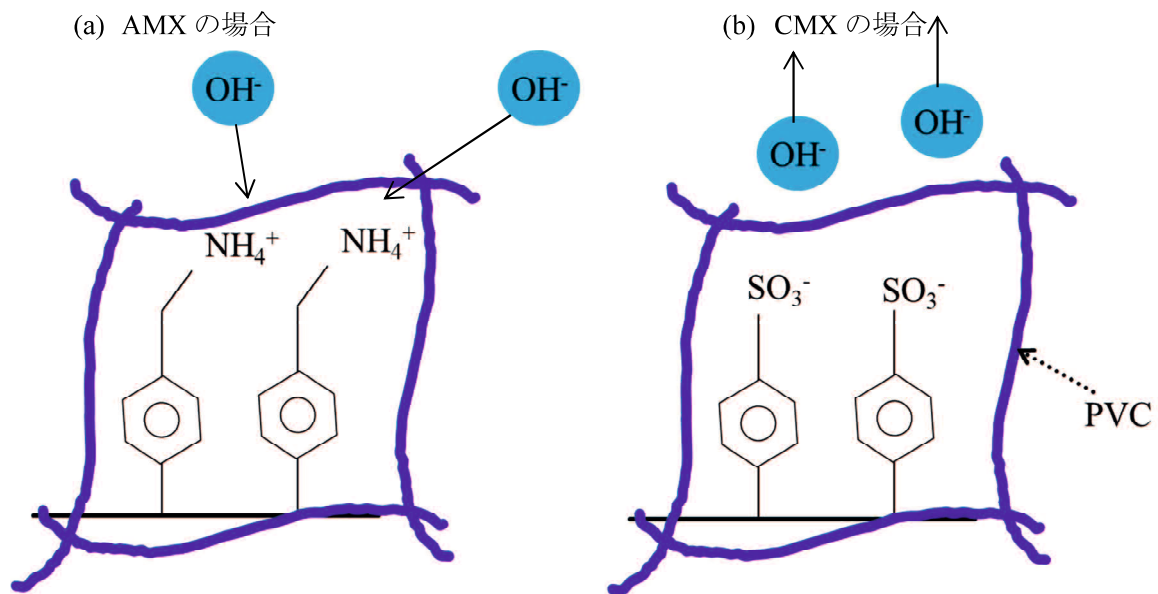


図 4-9 AMX と CMX におけるヒドロキシルイオンとの相互作用の違い

PVC を含むカチオン交換膜で PVC の劣化が進まないのは、①Donnan の平衡に起因する CMX 膜内の低 OH<sup>-</sup> 濃度のためだけでなく、②OH<sup>-</sup> を吸引する第 4 級アンモニウム基などの化学基がなく、③逆に OH<sup>-</sup> と反発するスルホン酸基があることで、ハロゲン化アルキルである PVC の脱ハロゲン (脱塩酸) を抑制することによって考えられる。

次の節では、アルカリ濃度が CMX の機械的特性と電気化学的特性に及ぼす影響を調査した。なお、比較のため AMX のデータも抜粋して載せた。

#### 4.4.3 ヤング率

図 4-10 は、NaOH 濃度と浸漬時間の関数としての CMX の正規化ヤング率  $PR_Y$  を示す。比較のために、1 M NaOH に浸漬した AMX に対応するデータ[9]もこの図に含んだ。AMX の場合、正規化ヤング率は、浸漬時間が長くなると減少した。低下の原因は、AMX での PVC の脱塩酸により、PVC の主鎖の一部に二重結合が形成され、この二重結合の形成により、膜マトリクスの中にゴムと同様の弾性体が形成されると考えた。

しかし、CMX の場合、正規化ヤング率の変化は観察されなかった。前述したように、CMX の化学構造の変化は非常に小さく、機械的特性に対するアルカリ濃度の影響は無視できるものと考えた。

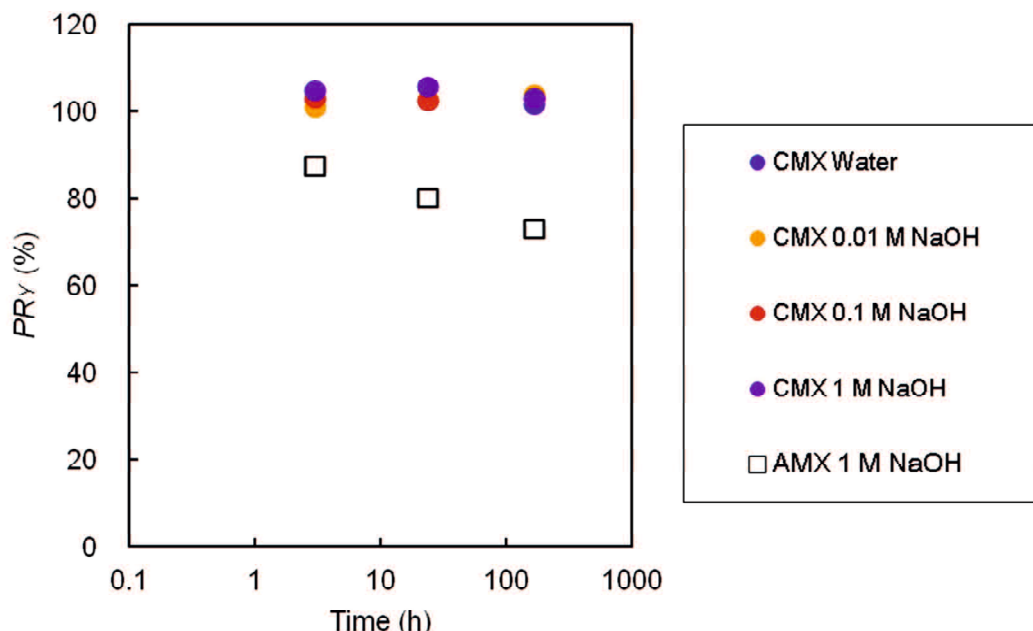


Fig. 4-10. Normalized Young's modulus  $PR_Y$  of CMX as a function of varying NaOH concentration and immersion time periods.

#### 4.4.4 含水率

図 4-11 は、浸漬時間の関数として、さまざまな NaOH 濃度での正規化含水率  $PR_W$  を示す。比較のために、1 M NaOH の AMX に対応するデータもこの図に含んだ。AMX では正規化含水率の明らかな増加が見られたが、CMX では変化は見られなかった。イオン交換膜の含水量は、主に2つの要因、すなわち IEC とヤング率に依存することがよく知られている。一般に、含水量は IEC の増加とともに増加する[15]。CMX の浸漬試験中、IEC の変化はほとんど見られなかった。この現象は、AMX と同様である(付録 4-A を参照)。これは、AEM でも CEM でも含水率が主にヤング率に依存することを意味する。Gregor [16]によって提案されたスプリングモデルによると、ヤング率の低下は含水率の増加につながる。図 4-10 に示すように、AMX のヤング率は浸漬時間の増加とともに減少するが、CMX のヤング率は変化しなかった。したがって、含水率が変化しなかったのは、ヤング率が変化しなかったことによるのは明らかである。

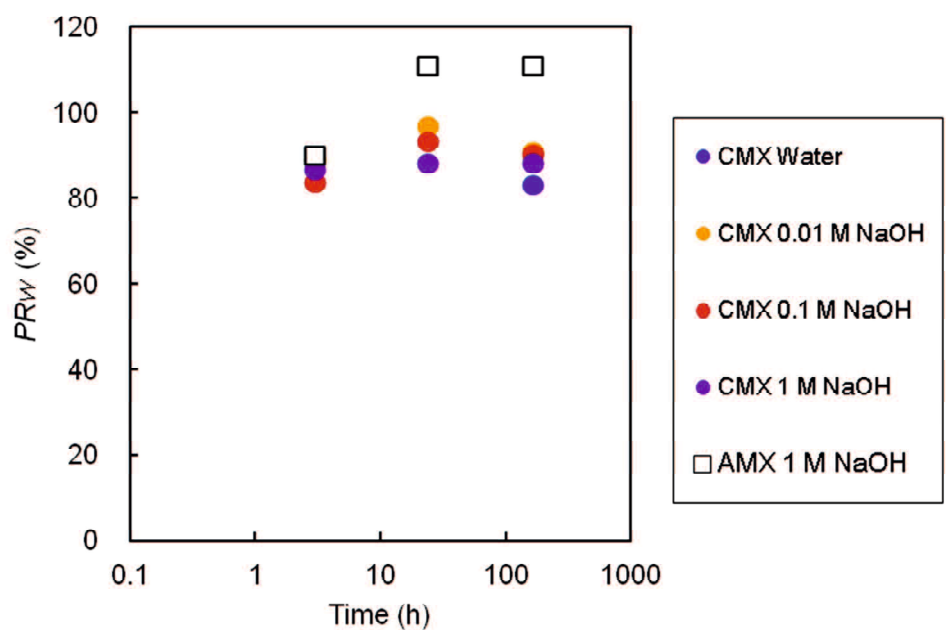


Fig. 4-11. Normalized water content  $PR_w$  as a function of varying NaOH concentration and immersion time periods at 40 °C.

#### 4.4.5 電気抵抗と共イオン透過阻止率

図4-12は、浸漬時間の関数として、さまざまなNaOH濃度でのCMXの正規化電気抵抗 $PR_{ER}$ を示している。比較のために、1 M NaOHのAMXに対応するデータもこの図に含んだ。この図から明らかなように、AMXの正規化電気抵抗は、浸漬時間の増加とともに減少した。この現象は、膜の含水率の増加に起因する。CMXの正規化電気抵抗は、浸漬時間の増加とともにわずかに減少した。ただし、AMXの場合と比較して、変化の程度ははるかに小さかった。これは、CMXの正規化ヤング率と正規化含水率の変化がAMXのそれらの変化よりも小さいためと考えられる。

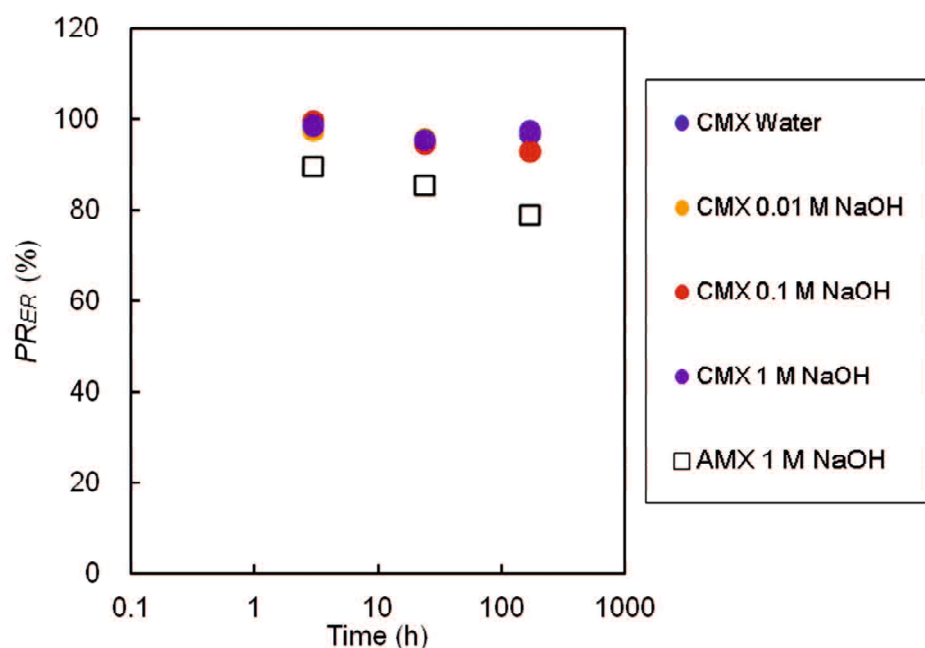


Fig. 4-12. Normalized electrical resistance  $PR_{ER}$  of CMX at various NaOH concentrations and AMX immersed in 1 M NaOH as a function of immersing time periods.

図 4-13 は、浸漬時間の関数として、さまざまな NaOH 濃度での CMX と 1 M NaOH に浸漬した AMX の正規化共イオン透過阻止率  $PR_{co}$  を示している。AMX の場合、浸漬時間が長くなると、正規化 co-ion 透過阻止率は減少した。一般に、IEM 内の co-ion の選択透過性は含水率の増加とともに減少するが、IEM は一定の IEC 値を示している。含水率で IEC を割って得られる固定イオン濃度は、選択透過性の決定に重要な役割を果たすが含水率が上がると減少する。したがって、AMX の  $PR_{co}$  の減少は、膜の正規化含水率の増加によるものであり、対照的に、CMX の場合、変化しない。

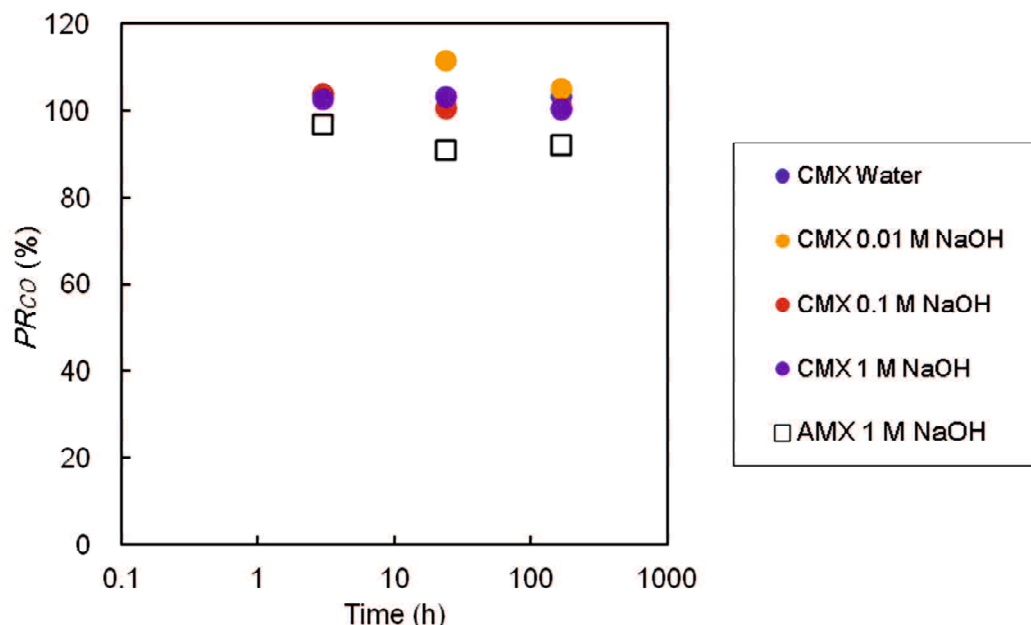


Fig. 4-13. Normalized co-ion rejection  $PR_{co}$  of CMX as a function of varying NaOH concentrations and immersion time periods at 40 °C.

#### 4.4.6 特性評価結果

アルカリ溶液に浸漬した AMX および CMX の特性評価結果を以下に要約した。

AMX の場合、ヒドロキシルイオンが膜内の PVC の脱塩酸を引き起こし、ポリエーが形成された。このポリエーの形成は、ヤング率の低下と含水率の増加を引き起こした。含水率の増加は、IEM 内の水チャンネルの体積の増加を意味し、電気抵抗と共イオン透過阻止率の低下をもたらした。

CMX の場合は、対照的に、ATR-FTIR スペクトルと XRF データによって確認されたように、この研究の試験条件下では、化学構造にわずかな変化しか観察されなかった。したがって、特性の変化はほとんど確認されなかった。

CMX はその特性の変化がわずかであったため、AMX の場合のように、電気特性を推定するための非破壊的な方法を提案する必要もなかった[9、10]。

## 4.5 第4章の結論

この研究では、PVCを基材およびバインダーとして含む IEM の劣化メカニズムを理解するために、さまざまなアルカリ濃度および浸漬時間の下で、基材およびバインダーに PVC を含む市販の CEM である CMX を使用して体系的な実験を最長 1 週間まで行った。浸漬試験の前後で、CMX の化学構造と物理的および電気化学的特性の変化を観察して、市販の AEM である AMX の結果と比較した。

これらの実験では、40°Cにおいて、CMX の場合、1 M NaOH の濃度まで色の変化は観察されなかった。ただし、固定イオン濃度に近い 6 M NaOH に 1 週間浸漬すると、初期膜は黄色がかったが、それがわずかに橙色に変わった。ATR-FTIR を使用したこの変色した試験片の分析から、ポリエーがわずかに形成されたことを示唆したが、XRF 分析では塩素の減少は観察されなかった。これらの結果を、前報で報告した AMX の結果と比較した。AMX の場合、透明な膜は深紫色に変わり、アルカリ濃度が増加すると色変化率が増加した。ATR-FTIR 分析はポリエーが形成されたことを示し、XRF 分析は塩素が減少し、PVC が脱塩酸されたことを示した。

AMX の ATR-FTIR スペクトルは、PVC の脱塩酸によってポリエーだけでなく、カルボニル基が形成されたことを示したが、その形成メカニズムはまだ不明である。PVC を含む AEM での PVC 脱塩酸メカニズムの詳細な分析が今後必要である。

前述の議論に基づいて、CMX と AMX の場合のアルカリ分解の違いのメカニズムを次のように提案する。Donnan 平衡理論によれば、CMX と AMX が固定電荷濃度よりも低い濃度の NaOH 溶液に浸漬された場合、CMX 内のヒドロキシリオン濃度は AMX 内のヒドロキシリオン濃度よりもかなり低くなる。アルカリ浸漬試験中の CMX のこの低ヒドロキシリオン濃度が劣化に関する差異の一要因である。

CMX での PVC の脱塩酸反応は、苛酷なアルカリ浸漬条件(高 NaOH 濃度と長時間の浸漬)でのみ発生したが、きわめてわずかであった。このような環境では、CMX 内のヒドロキシリオン濃度は AMX 内のヒドロキシリオン濃度とほぼ同じであったにもかかわらず、PVC の脱塩酸反応は、CMX 内でほとんど発生しなかったことが明らかである。

PVC の脱塩酸反応はハロゲン化アルキルのハロゲンの脱離反応で E2 機構で起こるものと考えられる。OH<sup>-</sup>が PVC に近づくことが必要だが、アニオン交換膜では、正に帯電する 4 級アンモニウム基が OH<sup>-</sup>を吸引するために反応が促進される。一方、カチオン交換膜では、Donnan の平衡によって膜内のヒドロキシリオン濃度が低いだけでなく、第 4 級アンモニウム基がなく、代わりに負に帯電し OH<sup>-</sup>を反発するスルホン酸基があることもまた要因の一つと考えられる。

#### 4.6 第4章の参考文献 References

1. R. Ghalloussi, W. Garcia-Vasquez, N. Bellakhal, C. Larchet, L. Dammak, P. Huguet, D. Grande, Ageing of ion-exchange membranes used in electro-dialysis: investigation of static parameters, electrolyte permeability and tensile strength, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 270–275.
2. R. Ghalloussi, W. Garcia-Vasquez, L. Chaabane, L. Dammak, C. Larchet, S.V. Deabate, E. Nevakshenova, V. Nikonenko, D. Grande, Ageing of ion-exchange membranes in electro-dialysis: a structural and physicochemical investigation, *J. Membr. Sci.* 436 (2013) 68–78.
3. W. Garcia-Vasquez, L. Dammak, C. Larchet, V. Nikonenko, N. Pismenskaya, D. Grande, Evolution of anion-exchange membrane properties in a full scale electro-dialysis stack, *J. Membr. Sci.* 446 (2013) 255–265.
4. R. Ghalloussi, L. Chaabane, C. Larchet, L. Dammak, D. Grande, Structural and physicochemical investigation of ageing of ion-exchange membranes in electro-dialysis for food industry, *Sep. Purif. Technol.* 123 (2014) 229–234.
5. W. Garcia-Vasquez, R. Ghalloussi, L. Dammak, C. Larchet, V. Nikonenko, D. Grande, Structure and properties of heterogeneous and homogeneous ion-exchange membranes subjected to ageing in sodium hypochlorite, *J. Membr. Sci.* 452 (2014) 104–116.
6. W. Garcia-Vasquez, L. Dammak, C. Larchet, V. Nikonenko, D. Grande, Effects of acid-base cleaning procedure on structure and properties of anion-exchange membranes used in electro-dialysis, *J. Membr. Sci.* 507 (2016) 12–23.
7. K. Hashimoto, S. Suga, Y. Wakayama, T. Funazukuri, Hydrothermal dechlorination of PVC in the presence of ammonia, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 2457–2462.
8. A. Hollander, H. Zimmermann and J. Behnisch, Chemical Dehydrochlorination of Poly(Vinyl Chloride). Dehydrochlorination by Alkali Alkoxides, *Eur. Polym. J.* 27 (1991) 959–963.
9. 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 (2019) 85–96.
10. 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 (2018) 133–145.
11. Y. Mizutani, R. Yamane, H. Ihara, H. Motomura, Studies of ion exchange membranes. XVI. The preparation of ion exchange membranes by the “Paste Method”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 36 (1963) 361–366.
12. Y. Mizutani, R. Yamane, H. Motomura, Studies of ion exchange membranes. XXII. Semicontinuous preparation of ion exchange membranes by the “Paste Method”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38 (1965) 689–694.
13. M. Higa, N. Tanaka, M. Nagase, K. Yutani, T. Kameyama, K. Takamura, Y. Kakihana, Electrodialytic properties of aromatic and aliphatic type hydrocarbon-based anion-exchange membranes with various anion-exchange groups, *Polymer* 55 (2014) 3951–3960.
14. N. Tanaka, M. Nagase, M. Higa, Preparation of aliphatic-hydrocarbon-based anion-exchange membranes and their anti-organic-fouling properties, *J. Membr. Sci.* 384 (2011) 27–36.

15. A.E. Kozmai, V.V. Nikonenko, S. Zyryanova, N.D. Pismenskaya, L. Dammak, A simple model for the response of an anion-exchange membrane to variation in concentration and pH of bathing solution, *J. Membr. Sci.* 567 (2018) 127–138.
16. H.P. Gregor, Gibbs-Donnan equilibria in ion exchange resin systems, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 642–650.
17. R.T.Morrison, R.N.Boyd 著、中西香爾, 黒野昌庸, 中西靖弘訳、モリソンボイド 有機化学 第5版 p.238-、p.351-、p.1134 (東京化学同人)



## 4.7 APPENDIX

### 4-A イオン交換容量

図 4-A-1 は、CMX の正規化イオン交換容量(IEC)  $P_{IEC}$  を、さまざまな NaOH 濃度と 40°C での浸漬時間の関数として示した。CMX の正規化 IEC に変化はなかった。

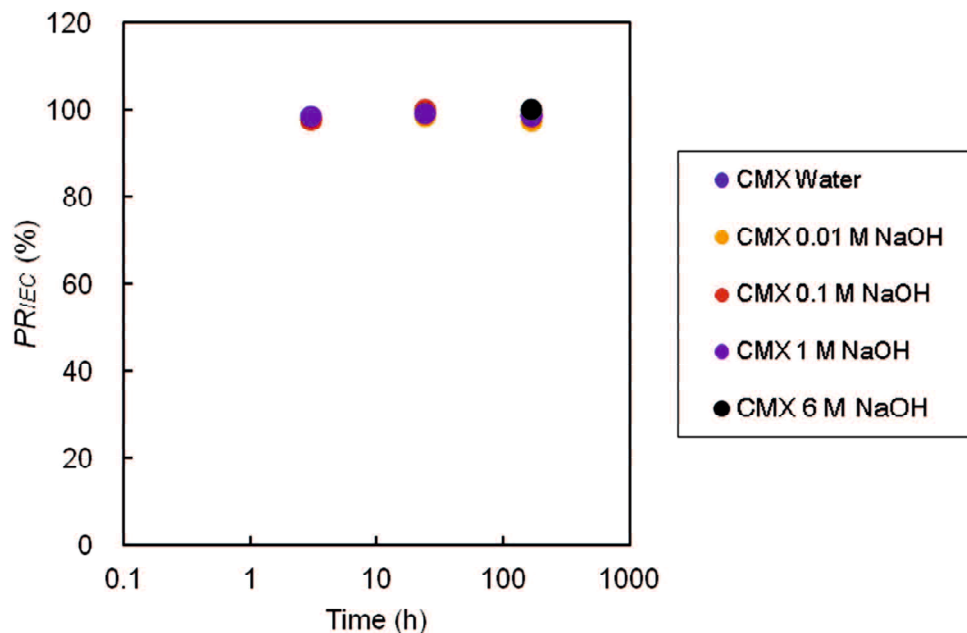


Fig. 4-A-1. Normalized ion-exchange capacity (IEC)  $P_{IEC}$  of CMX as a function of varying NaOH concentrations and immersion time periods at 40 °C.



## 第5章 塩ビ含有アニオン交換膜の機械強度特性のアルカリ劣化

### 5.1 第5章の要旨

基材織布とバインダーに塩ビ(PVC)を含む市販アニオン交換膜 AMX について、温度、水酸化ナトリウム濃度、時間を変えた体系的なアルカリ浸漬実験を行い、得られた試料の機械的強度に着目し、Mullen 破裂試験と引張試験を行った。その結果、興味深いことに 40°C (図 5A)、60°C のアルカリ浸漬試験でアルカリと接触する前の膜(初期膜)に対して Mullen 破裂強度、引張最大点歪が大幅に向上した。第1章で先行文献を振り返ったように、これまでの研究では、アルカリ浸漬後の AEM の強度は低下するという報告しか見られなかった。

そこで、第2章、第4章で得た ATR-FTIR、XRF に加え、NMR、GPC を用いアルカリ浸漬前後の膜中の PVC の化学構造分析を行い、「主鎖の切断」、「架橋の生成」などの情報を得た。さらに、引張試験の情報などを集約し、上記の物性変化を説明するモデルを構築した。

AMX は主にクロルメチルスチレン、ジビニルベンゼンからなる架橋構造と織布基材およびバインダーポリマーである PVC が分子レベルで絡みあっている IPN 構造を形成している。基材およびバインダーが PVC の場合、PVC のガラス転移点  $T_g$  は 87°C であるため、初期膜はガラス状態になっており、ヤング率が高く、最大点応力は高く、最大点歪は小さい。アルカリとの接触で PVC は E2 機構によって脱塩酸分解し二重結合が生成するが、このとき、二重結合を起点として架橋構造が形成される。直鎖の PVC は架橋によって複雑に絡み合うことで、ガラス状態からゴム状態に変化し、最大点歪が高くなる。主に進行する E2 機構と並行して SN2 機構が進行し Cl は OH に置換される。この一部が OH で酸化される逆アルドール反応によって、主鎖の切断が起こり、最大点応力は低下する。さらにアルカリとの接触が続くと、ポリエンは増えるが架橋は進まなくなり、相対的に切断が進行し、最大点歪、最大点応力ともに初期膜より低下する。(図 5C)

今回の試験範囲では、破裂強度と SS カーブ下面積には相関がみられた。アルカリ浸漬によって、最大点応力は初期膜の値から単調減少するが、最大点歪は増加の後減少する。この結果、SS カーブ下の面積は、初期膜に対して一旦増加してから減少した。この挙動は、破裂強度の変化の傾向とよく一致した。

ハンドヘルド XRF の塩素強度が 90% を切ると初期膜よりも破裂強度が低下する相関を見出した。ハンドヘルド XRF を用いれば非破壊で強度を推定できることを示した。(図 5B)

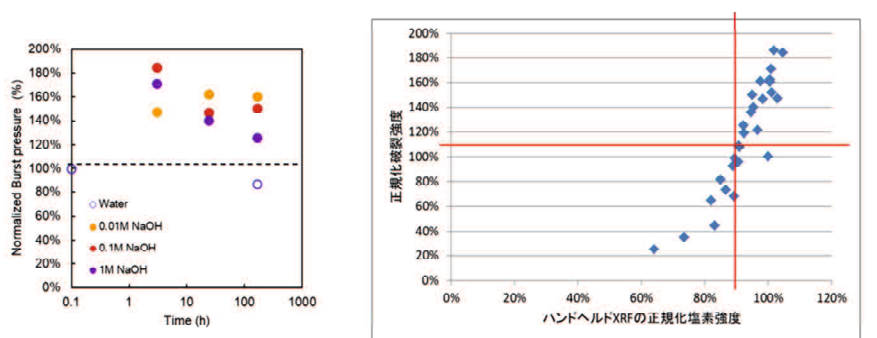


図5A 正規化破裂強度の変化

図5B ハンドヘルドXRFの正規化塩素強度と正規化破裂強度の相関

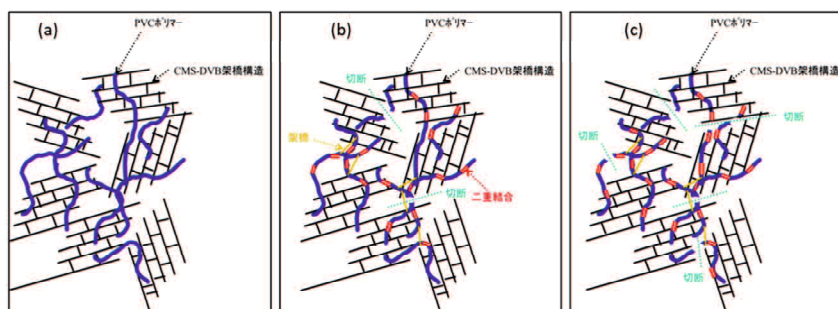


図5C AMXのIPN構造の変化 (a)初期状態、(b)アルカリ浸漬で脱塩酸し、生じた二重結合を起点として架橋生成後、(c)主鎖切断が進んだ状態

## 5.2 第5章の緒言

<第5章の目的>

第2章、第3章では塩ビを基材繊維とバインダーに使用している AMX を用い、種々の濃度、温度の NaOH 溶液に時間を変えた体系的な浸漬試験を行い、得られた試料について、主に電気化学的特性の相関を調査し、600nm の吸光度や反射率、さらには塩素の蛍光 X 線強度で定量化した化学構造の変化の指標が、電気抵抗、プロトン透過阻止率など電気化学的特性と強く相関することを見出し、これらを用いて電気化学的物性を推測する方法を提案した[1,2]。

本章では、特に現場で重宝される破裂強度や引張強度といった機械的強度に着目した評価を行い、アルカリ浸漬前後のアニオン交換膜の強度の変化がどのような機構で生じるのか考察した。

また、第2章、第3章に倣って、非破壊検査で強度を推定する方法を検討する。

## 5.3 実験

### 5.3.1 実験材料

市販のアニオン交換膜として Neosepta® AMX (株)アストム製)を用いた。AMX は基材とバインダーに PVC を含む標準グレード膜である。

### 5.3.2 浸漬試験

第2章と同様な方法で行った。以下にその実験条件を示す。

浸漬温度: 40°C、60°C、80°C

NaOH 濃度: 0(純水)、0.01M、0.1M、1M

浸漬時間: 3h、24h、168h

### 5.3.3 物性評価

#### 5.3.3.1 破裂強度(BP)

アルカリ浸漬試験前後の膜を 0.5N-NaCl に浸漬して Cl 型に平衡した後、東洋精機製作所製 Mullen 破裂強度測定器で破裂時の圧力を読みとった。単位は[MPa]。1 試料につき 1 つのデータを得た。以下の式から正規化破裂強度(%)を算出した。

正規化破裂強度(%) = 浸漬試験を経た試験片の破裂強度(MPa) / 浸漬試験を経していない初期膜の破裂強度(MPa) (5-1)

図 5-1 に Mullen 破裂強度測定装置を示す。破裂強度の測定は以下のように行った。

直径約 3cm の開口部を有する上下の押さえ板で膜試料を挟んで固定した(図 5-1 下左)。その開口部の下側から内圧がかかったゴムの膨張でストレスをかけ(図 5-1 下中)、破裂した瞬間の圧力を赤い指示針で読み取った(図 5-1 下右)。

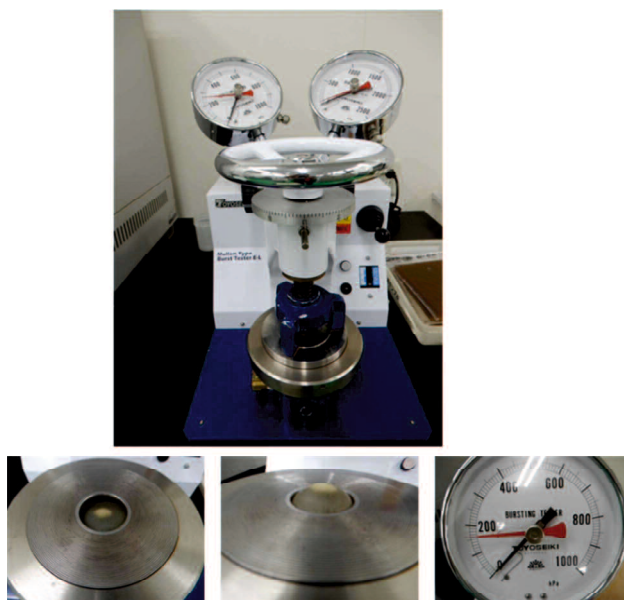


図 5.1 Mullen 破裂強度測定装置

### 5.3.3.2 引張強度(TS)

イオン交換膜は、基材織布の特性から長手方向(MD:Machine Direction)、幅方向(TD:Traverse Direction)で強度特性が異なる異方性があるので、混ざって混乱することのないように MD のみ試料を作成し測定した。

0.5N-NaCl で十分平衡した浸漬サンプルから、引張試験試料を切り出した。試料幅は 10mm、試料有効長さ(チャック間距離)=20mm とし、試料厚みを試料ごとに測定した。引張試験機「テンシロン」(A&D、日本)により、湿潤状態のまま、たるみ補正を行い、引張速度は 50mm/min、n=2 で測定した。引張試験で得た荷重-変位曲線から最大点の荷重(N)、最大点の伸び(mm)を読み取り、以下の式により、応力-歪曲線(SS カーブ)および最大点応力、最大点歪を得た。

$$\text{最大点応力 (N/mm}^2\text{)} = \text{最大点荷重} / \text{試料厚み} / \text{試料幅} \quad (5-2)$$

$$\text{最大点歪 (\%)} = \text{最大点時の伸び} / \text{試料有効長さ} \quad (5-3)$$

$$\text{ヤング率 (N/mm}^2\text{)} = \text{応力-歪曲線の初期の比例区間の傾き} \quad (5-4)$$

アルカリ浸漬後の諸物性の変化を議論するために、以下の式から正規化物性値を算出した。初期膜(pristine)の物性で試験膜の物性を割り返した正規化物性値を用いる。

$$\text{正規化最大点応力 (\%)} = \text{浸漬試験を経た試験片の最大点応力 (N/mm}^2\text{)} / \text{浸漬試験を経していない初期膜の最大点応力 (N/mm}^2\text{)} \quad (5-5)$$

$$\text{正規化最大点歪 (\%)} = \text{浸漬試験を経た試験片の最大点歪 (\%)} / \text{浸漬試験を経していない初期膜の最大点歪 (\%)} \quad (5-6)$$

$$\text{正規化ヤング率 (\%)} = \text{浸漬試験を経た試験片のヤング率 (N/mm}^2\text{)} / \text{浸漬試験を経していない初期膜のヤング率 (N/mm}^2\text{)} \quad (5-7)$$

### 5.3.4 Characterization

可視光吸光度の実験条件については第 2 章、可視光反射率、ハンドヘルド XRF VANTA の実験条件については第 3 章を参照。

### 5.3.5 化学構造分析

バインダーまたは基材の PVC の化学構造がどのような変化をしているのか調査するために、代表的なサンプルについて、浸漬試験前後の膜を THF でソックスレー抽出し、抽出物について GPC、NMR 測定を行った。また、

抽出前のサンプルおよび抽出残渣について引張試験を行った。

初期膜、80°Cの1M NaOHに5分、10分、30分、3時間、24時間浸漬したサンプルを用意した。

なお、浸漬試験は2回行った。1回目は、10分、30分、3時間、24時間であった。追加で行った2回目は、5分、30分であった。

#### 5.3.5.1 ソックスレー抽出

図 5-2 に示す装置を用いて、アルカリ浸漬した膜を、抽出管に入れて、ソックスレー抽出した。抽出溶媒は THF で約 400ml をフラスコに入れて冷却管で還流した。バスの温度は 85~90°C で 48~58h 抽出を行った。抽出後、THF を揮発させ 50ml 程度とした後、ヘキサンを約 1L 添加したところ、沈殿が生じたので 30 分攪拌後、30 分静置した後、ADVANTEC 定性ろ紙 NO.1 でろ過した。ろ紙上の濾滓は THF 抽出物 A とした。さらに、ヘキサンを蒸発させると、THF に溶解し、さらにヘキサンにも溶解する THF 抽出物 B を得た。また、抽出管から抽出残渣 C を取り出した。

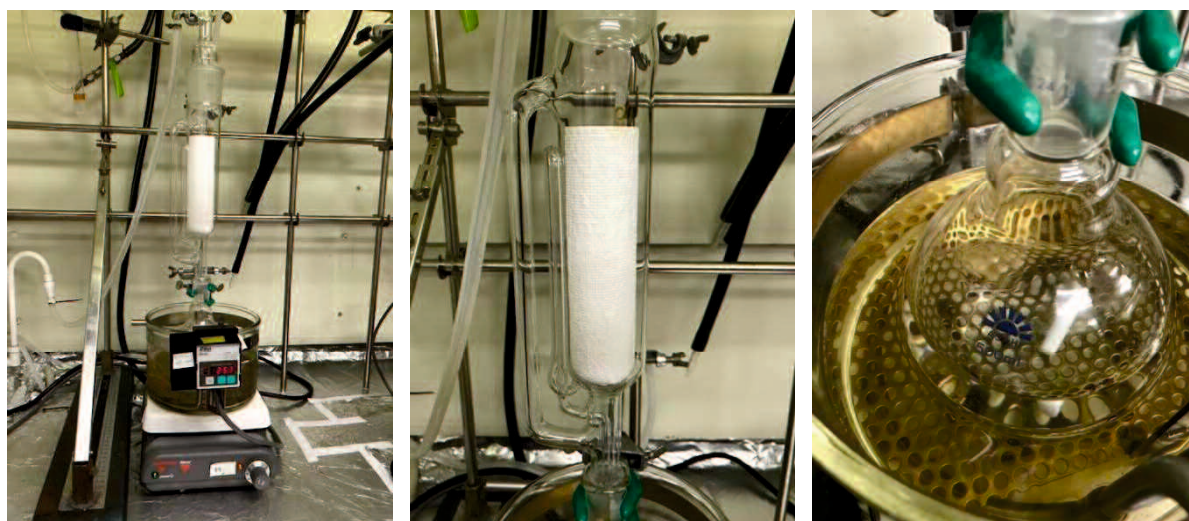


図 5.2 ソックスレー抽出装置

左:全体図、中:抽出管、右:バスおよびフラスコ

#### 5.3.5.2 GPC

使用した装置は JASCO LC system、検出器は RI-2013Plus、カラムは Shodex GPC LF-804 (Lot No. E2370051、分画分子量: 300 - 2,000,000)であった。溶離液は THF を 0.5 mL/min で送った。オーブンの温度は 40°C であった。

#### 5.3.5.3 NMR

使用した装置は Bruker ADVANCE III であった。<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR の周波数は 600 および 150 MHz (共に室温)で測定した。試料は重水素化 THF に溶解してから測定に付した。積算回数は <sup>1</sup>H NMR が 16 回、<sup>13</sup>C NMR が 256 回であった。

#### 5.3.5.4 引張試験

引張試験機は、島津製作所 EZ-SX、ロードセルは 500 N を用いた。ソックスレー抽出前の試料、ソックスレー抽出後の残渣について測定した。抽出後の残渣は乾燥状態であったので、抽出前の試料も常温で放置して乾燥した状態とした。(注:5.3.3 の引張試験は 0.5M NaCl に浸漬した後の湿潤状態である点が異なる。)

試料のサイズの制約から試験片の寸法は、幅 5mm、長さ 30mm、有効長さは 12mm とした。引張速度は

1mm/min、フルスケールは 500N とした。n=5 で測定した。(注:5.3.3 の引張試験とは試験条件が異なる。)

## 5.4 結果と考察

### 5.4.1 破裂試験

Mullen 破裂試験を行い、正規化破裂強度を求め、図 5-3 に横軸を対数表記の時間、アルカリ濃度と浸漬温度を関数としてプロットした。

第 2 章に記載した通り、電気化学的特性などについては、AMX を 40℃、アルカリに 1 週間程度浸漬した場合、含水率が上昇し、電気抵抗は低下し、イオン選択透過性も低下した。[1]

ところが、興味深いことに、破裂強度は 1 週間以内の浸漬では、一度増加した後に低下した。アルカリとの接触で強度が向上するという報告は、筆者の知る限り存在しない。

40℃では、0.01M では 24h に破裂強度の最大値が現れ、0.1M、1M は 3h 以内に最大値が存在する。これらの結果より濃度が高い程、より短時間の浸漬において破裂強度の最大値が出現すると考えられる。0.1M 3h では初期膜の 2 倍近い強度を示した。標準 CIP (40℃で 0.1M NaOH を週 1 回 1h) を 3 年実施した場合に相当する 168h 浸漬でも初期値より増加している。

60℃では、0.01M でも 3h 以内に最大値が現れ、1M ではおよそ 40h を超えると初期値よりも低下している。

80℃では、3h の浸漬において 0.01M、0.1M の浸漬濃度では初期値よりも強度が増加するが、20h 以上の浸漬時間では全ての浸漬濃度の試料の強度が初期値よりも低下する。同じ浸漬時間ではアルカリ濃度が高いほど強度が低くなる。

一方、水に浸漬した場合は、40℃ではほとんど変化がないが、60℃では 168h、80℃では 24h で強度が上がり始め、80℃168h では初期値の 2 倍近い破裂強度になっている。

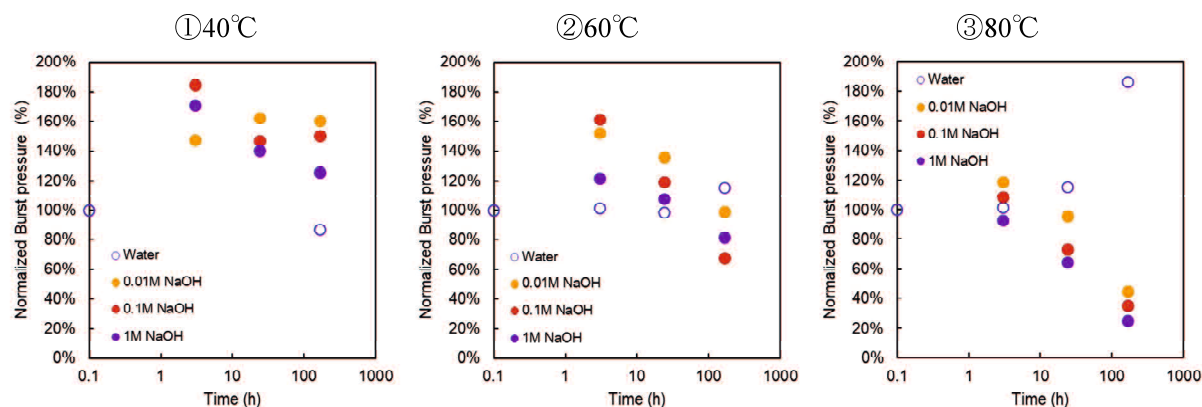


図 5-3 温度、濃度を関数とした正規化破裂強度の経時変化 (AMX)

膜を Mullen 破裂試験に供している場合、二次元方向に引張応力が生じていると考える。したがって、破裂強度の増加減少は、引張強伸度の増加減少と結び付けて考えることができるのではないかと考える。そこで、「アルカリに浸漬した膜の破裂強度が初期値よりも増加したのは、引張最大点応力や引張最大点歪が増加したため」という仮説を立て、これを確認するために引張試験を行った。

### 5.4.2 引張試験

引張試験では n=2 で測定した。強度が低い試料はその試料切り出しなどに問題があった可能性があるため、これを除き、強度が高い方の試料について以降の解析を行った。

また、荷重－変位曲線の最大点を読み取ったが、直後に破断する場合はほとんどであったので、破断点としても扱う。

#### 5.4.2.1 最大点応力

図 5-4 に、正規化最大点応力をアルカリ濃度と浸漬温度を関数としてプロットした。

その結果、アルカリ浸漬時間の増加に伴いその最大点応力は単調に低下する。40℃では 0.01M、0.1M、1M の順により高濃度のアルカリに浸漬したサンプル程、より低い最大点応力を示した。60℃では、40℃よりさらに低下し、また、0.1M と 1M であまり差が見られなくなった。80℃ではさらに低下し、168h 経過では濃度による差がほとんど見られなくなった。

水のみ浸漬した場合は、浸漬時間、浸漬温度に依存せず、最大点応力は初期膜のままほとんど変化しなかった。

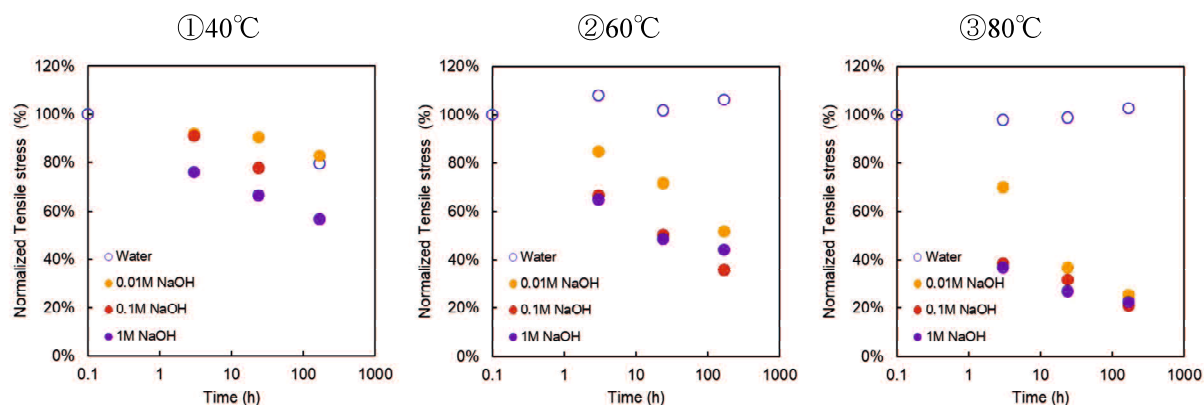


図 5-4 温度、濃度を関数とした正規化最大点応力の経時変化 (AMX)

#### 5.4.2.2 最大点歪

図 5-5 に、正規化最大点歪をアルカリ濃度と浸漬温度を関数としてプロットした。興味深いことに最大点歪は著しい増加を示した。

40℃において、0.01M の場合、最大点歪は 24h で初期値の 2 倍近い最大値が現れてから低下した。0.1M では 3h に最大値があった。168h 以内のいずれの点も初期値を上回った。これらの全体の挙動は破裂強度と概ね一致している。

60℃において、0.01M は 24h で最大点が現れたが、0.1M、1M は単調減少し、24h で初期値並みまで低下した。

80℃においては、3h 以上で単調減少となったが、1M は 3h でも、0.1M は 24h でも、0.01M は 168h でも初期値よりも高く、この点はほとんどの点が初期値を下回るようになった破裂強度とは異なっている。

水浸漬の場合、いずれの温度でも時間の経過とともに最大点歪が増え 80℃、168h では 2 倍以上になっている。



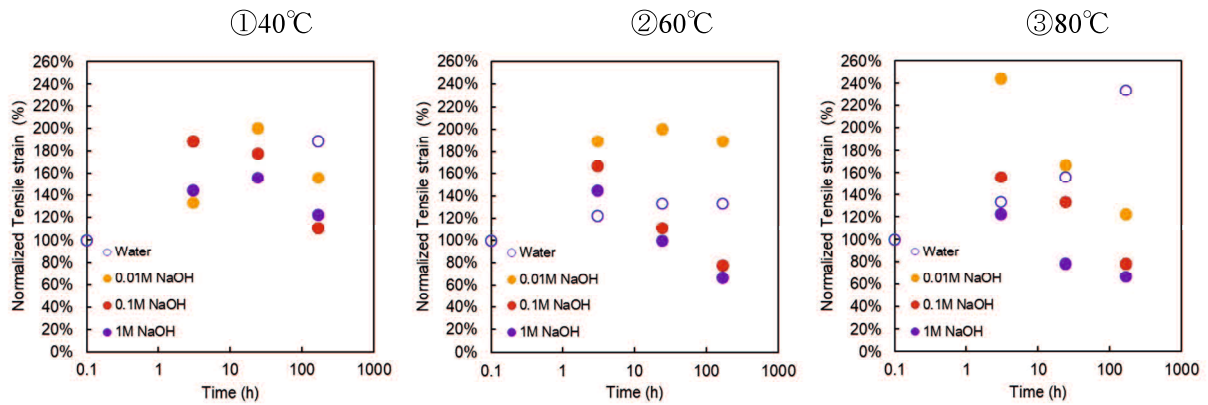


図 5-5 温度、濃度を関数とした正規化最大点歪の経時変化 (AMX)

### 5.4.2.3 ヤング率

図 5-6 に、正規化ヤング率をアルカリ濃度と浸漬温度を関数としてプロットした。(第 2 章の図 2-7 と同じ。) アルカリ浸漬の場合、いずれの温度でも時間とともに単調減少し、温度が高いほどより低下した。40°Cでは 0.01M、0.1M、1M と濃度が上がるにつれ低下したが、60°C、80°Cでは濃度による差があまり見られなくなった。水浸漬では 40°Cではほとんど変わらないが 60°Cで 10%程度下がり、80°Cで 20%程度下がっている。

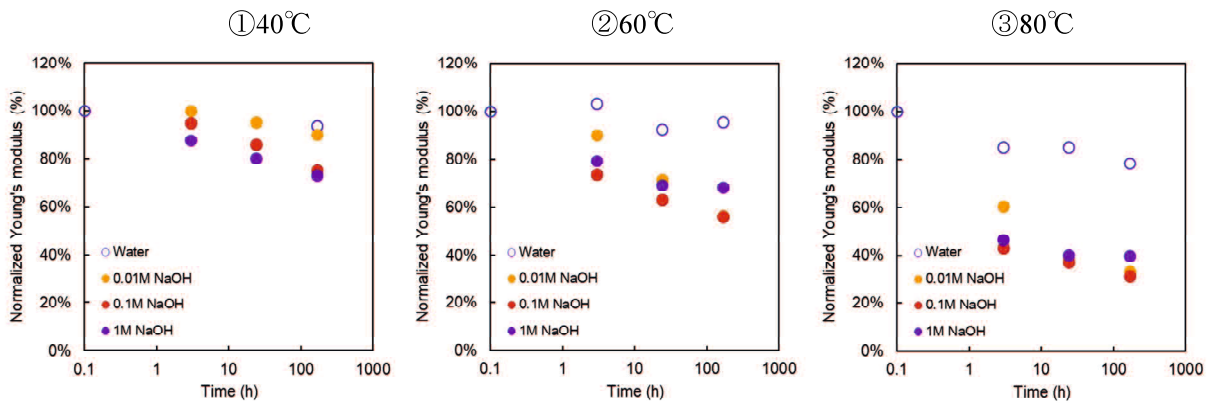


図 5-6 温度、濃度を関数とした正規化ヤング率の経時変化 (AMX)

### 5.4.2.4 SS カーブ下の面積

SS カーブ下の面積を求め、アルカリ濃度と浸漬温度を関数としてプロットしたのが図 5-7 である。

40°Cにおいては、0.01M では 24h に最大値が現れ、0.1M、1M は 3h 以内に最大値が存在する。これらの結果より濃度が高い程、より短時間の浸漬において SS カーブ下の面積の最大値が出現すると考えられる。0.1M 3h では初期膜の 2 倍近い面積を示した。168h 浸漬すると初期値よりわずかに減少している。

60°Cでは、0.01M でも 3h 以内に最大値が現れ、1M ではおよそ 10h を超えると初期値よりも低下している。

80°Cでは、3h の浸漬において 0.01M の浸漬濃度では初期値よりも強度が増加するが、それ以外の試料の面積が初期値よりも低下した。同じ浸漬時間では アルカリ濃度が高いほど強度が低下した。

一方、水に浸漬した場合は、いずれの温度でも時間経過とともに面積が増加する傾向が見られ、80°C 168h では初期値の 3 倍近い面積になっている。

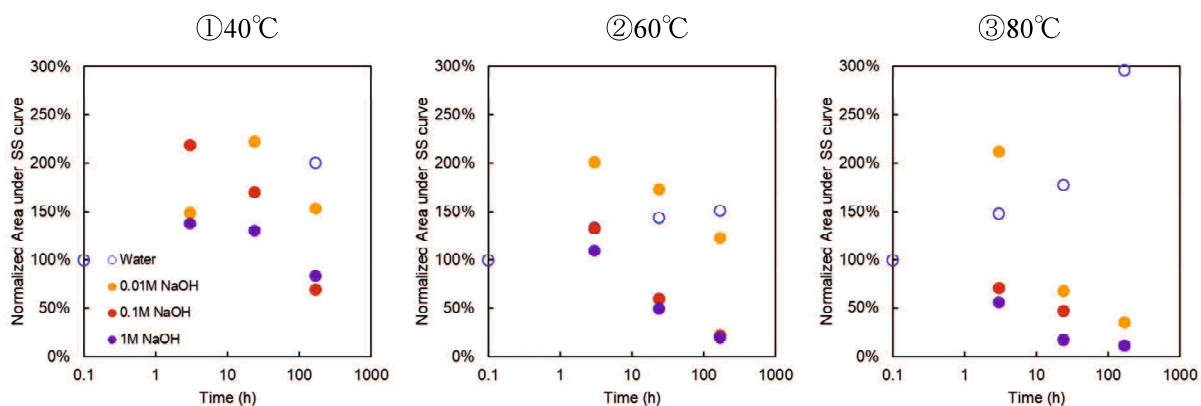


図 5-7 温度、濃度を関数とした SS カーブ下の面積の経時変化(AMX)

SS カーブ下面積について述べてきた記述は、多少の数値の違いはあるけれど、破裂強度の項で述べたこととほぼ一致している。実際、図 5-7 と破裂強度の図 5-3 はきわめてよく似ている。最大点歪の検討をした図 5-5 も初期値に対して数値が増加した傾向は同じで似てはいるが、80°Cでの最大点歪はアルカリ浸漬した多くの点が初期値以上なのに対して、80°Cでの破裂強度と SS カーブ下面積は多くの点が初期値以下である点まで含めてよく似ている。

そこで、図 5-8 において、横軸に正規化 SS カーブ下面積、縦軸に正規化破裂強度の相関を検討した。相関係数  $R^2=0.5566$  と弱いながらも相関はあるように見える。一方、縦軸を正規化最大点歪とした場合、相関係数  $R^2=0.417$  と低下する。やはり、SS カーブ下面積の方が破裂強度との相関係数が高い。

SS カーブは縦軸が応力、横軸が歪、すなわち距離であるので、SS カーブ下面積の物理化学的な意味は、破壊に至るまでの仕事量、エネルギーに相当すると考えられる。このことから、破裂強度が SS カーブ下面積と相関を持つのは妥当と考えられる。

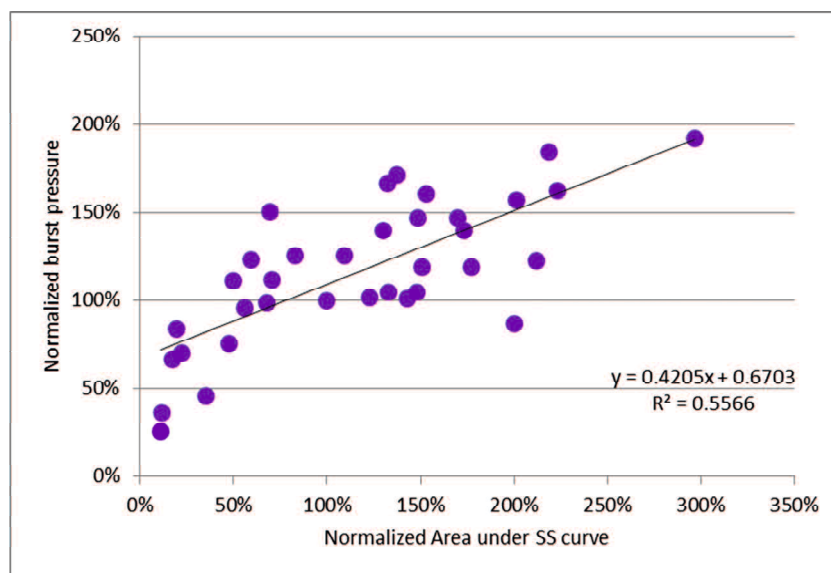


図 5-8 正規化 SS カーブ下面積と正規化破裂強度の相関

### 5.4.3 化学構造分析

#### 5.4.3.1 GPC

ソックスレー抽出物 A の GPC 測定結果を図 5-9 に示す。

なお、3 時間、24 時間品はソックスレー抽出の予備試験 (少量サンプル) で抽出物が得られなかったため、ソックスレー抽出自体を行わなかった。

図 5-9(a)では  $M_w$  が、図 5-9(b)では  $M_n$  が浸漬時間経過につれて低下しており、アルカリ浸漬の結果、PVC の主鎖が切れていることを示唆している。一方、図 5-9(c)では、 $M_w/M_n$  が浸漬時間経過とともに増大しており、分子量分布が広がっていることを示唆している。

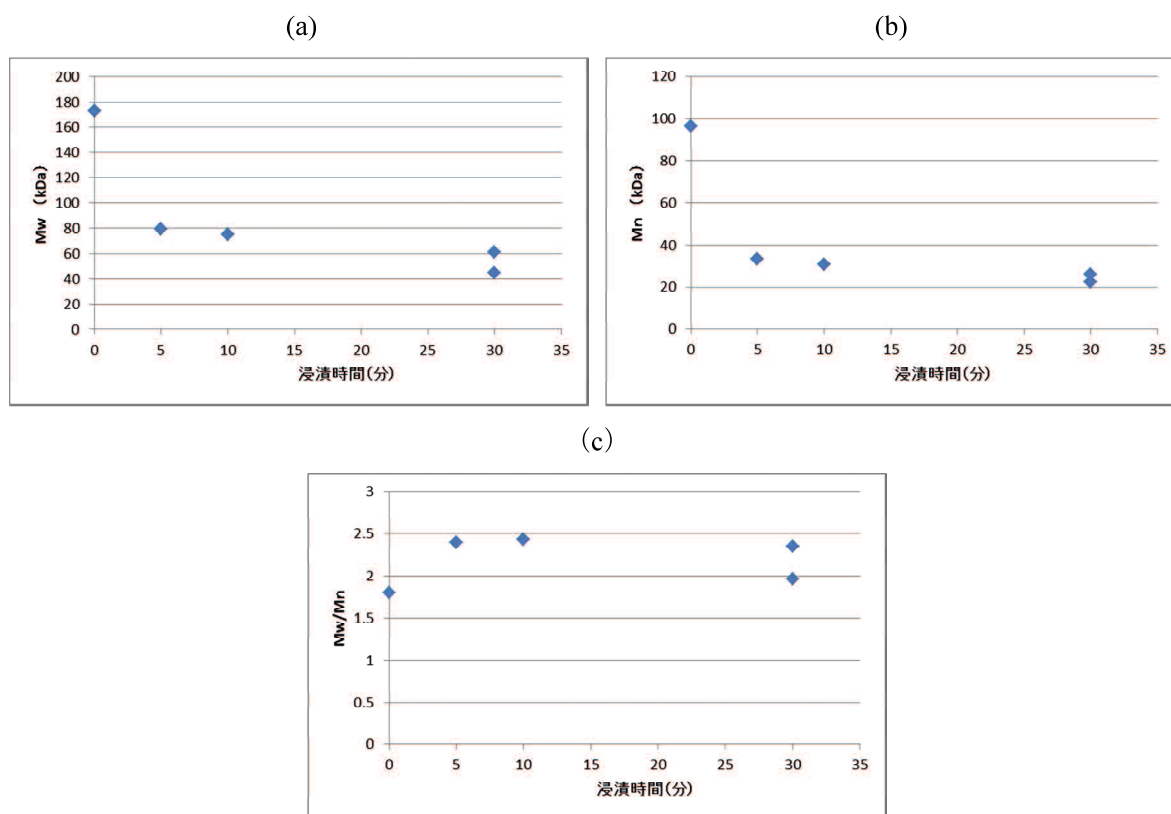


図 5-9 GPC 測定結果 (a)  $M_w$ 、(b)  $M_n$ 、(c)  $M_w/M_n$

### 5.4.3.2 NMR

図5-10(a)、(b)は $^1\text{H-NMR}$ の測定結果であり、(b)は(a)の拡大図である。図5-10(b)において、5.5ppm~6.5ppm付近で初期膜にはないピークが表れている。この領域のピークはアリルプロトン由来と考えられる。切れてきた低分子量成分に二重結合が形成されていることから、やはり、ポリエンの生成が示唆された。

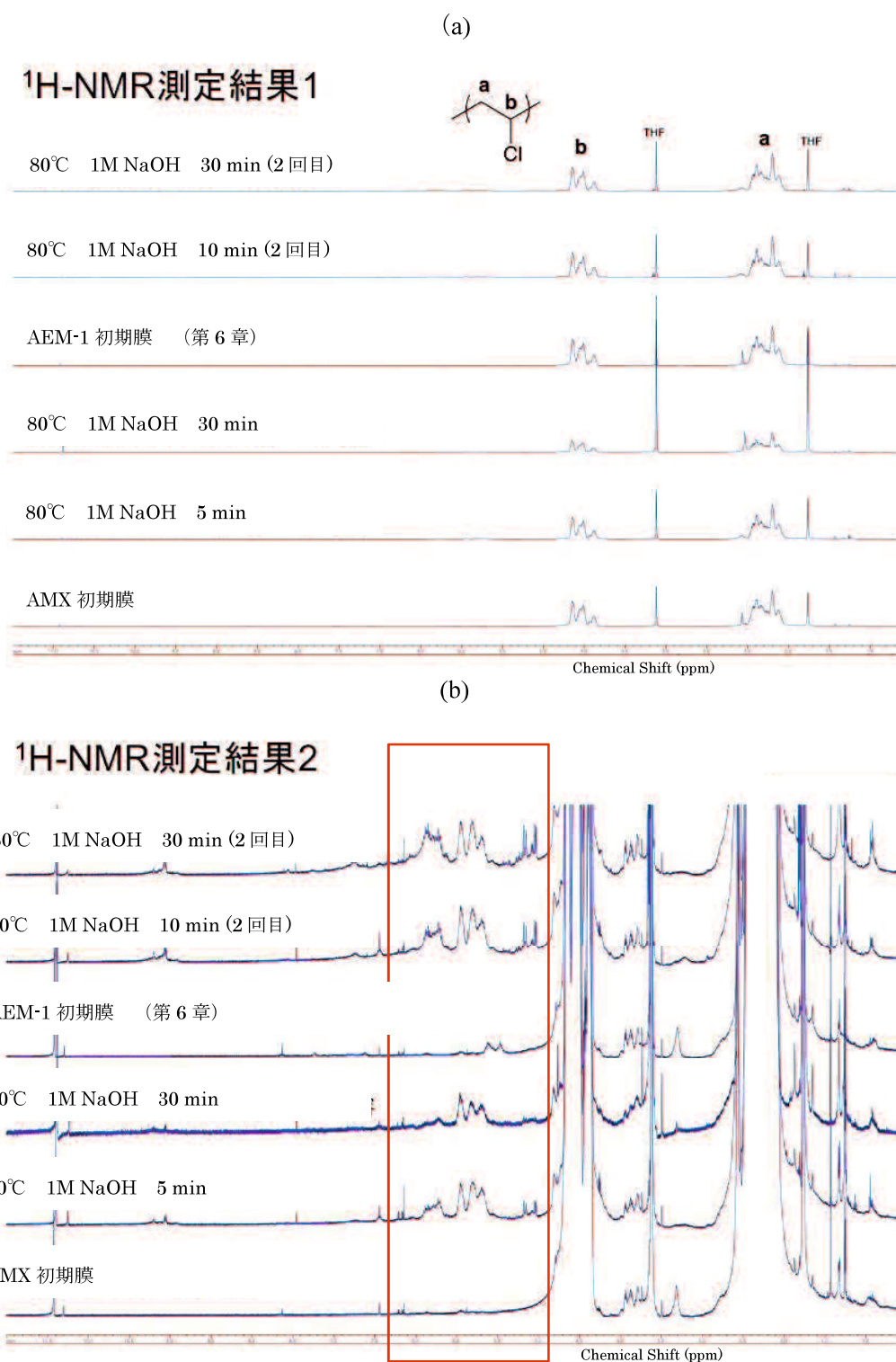
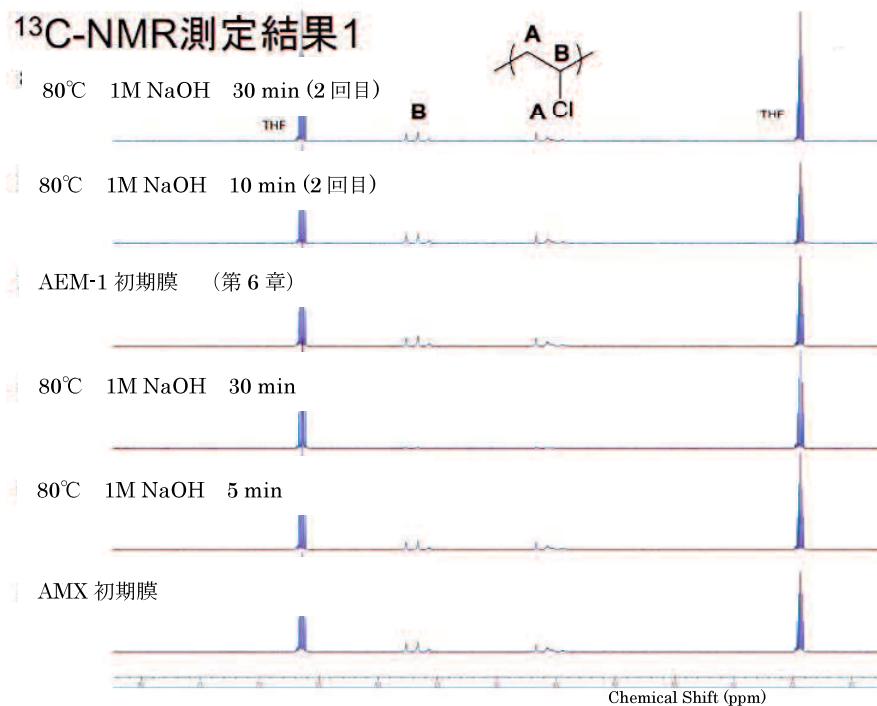


図5-10  $^1\text{H-NMR}$  測定結果 (a)の拡大図が(b)

図 5-11(a), (b)は  $^{13}\text{C}$ -NMR の測定結果であり、(b)は(a)の拡大図である。いずれの試料の信号においても、ほとんど違いが認められない。反応が進んでも抽出された低分子量成分の化学構造は変わっていないと考えられる。一般に  $^{13}\text{C}$ -NMR は高分子鎖炭素骨格に関する情報を与えるが、 $^1\text{H}$  NMR と比較して感度が低く、ポリエーテルや架橋点となった炭素原子が他の炭素原子と比較して少なかったため、検出されなかったと考えられる。

(a)



(b)

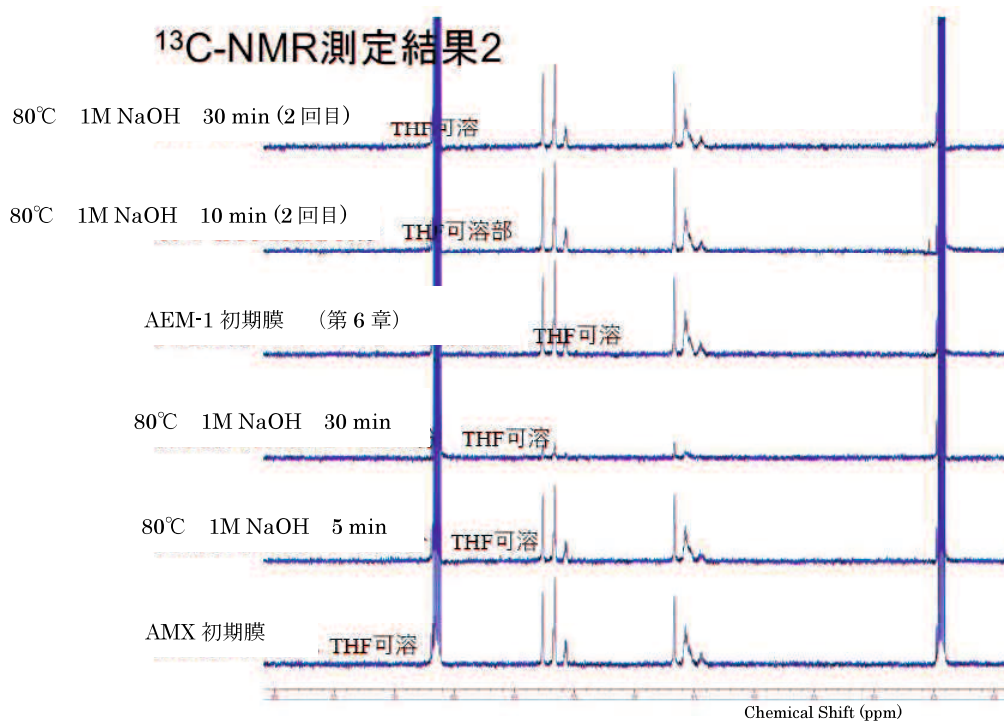


図 5-11  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定結果 (a)を拡大したものが(b)

### 5.4.3.3 引張試験

図 5-12 はソックスレー抽出前のサンプルの引張試験結果である。横軸はアルカリ浸漬時間(分)である。横軸は対数目盛であるので、初期膜は便宜上、0.1 分に置いた。

図(a)では、アルカリへの浸漬時間の経過に伴ってヤング率が単調に低下し、図(b)では最大点応力が単調に低下している。図(c)で最大点歪は増加せずに低下している。

なお、抽出前の膜は、80℃でアルカリ浸漬した膜そのものであるが、試料を乾燥した状態で測定したため、ヤング率は図 5-6、最大点応力は図 5-4、最大点歪は図 5-5 のそれぞれ 80℃のプロットに比べて低下率が急になっているものとする。

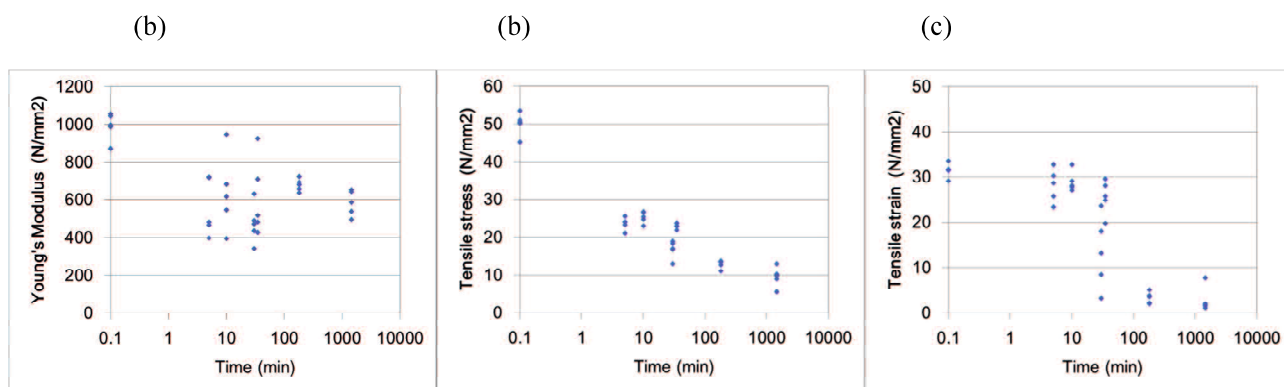


図 5-12 ソックスレー抽出前のサンプルの引張試験結果 (a)ヤング率、(b)引張最大点応力、(c)引張最大点歪

一方、図 5-13 はソックスレー抽出残渣の引張試験結果である。初期膜、5 分浸漬品のソックスレー抽出残渣は粉状になり、引張試験ができなかった。

10 分、30 分について、ヤング率は 10 分より 30 分の方が高くなったが、最大点応力、最大点歪はいずれも低下した。固く、脆くなっていることを示しており、残渣では主鎖が切れると同時に、架橋が起こったことを示唆している。

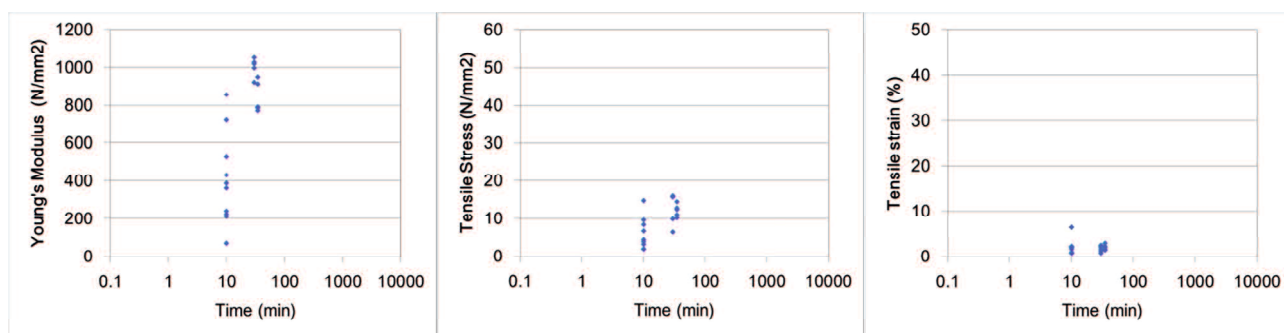


図 5-13 ソックスレー抽出後の残渣サンプルの引張試験結果 (a)ヤング率、(b)引張最大点応力、(c)引張最大点歪

#### 5.4.4 PVC 劣化のメカニズム

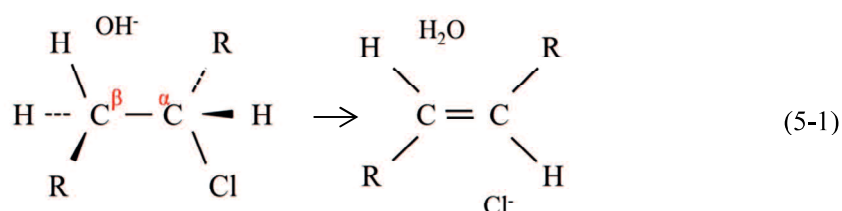
5.4.3 で行った分析と第 2 章、第 4 章で行った分析から、以下の表 5-1 にまとめたような変化が起こっていると考えられる。

表 5-1 分析の結果のまとめ

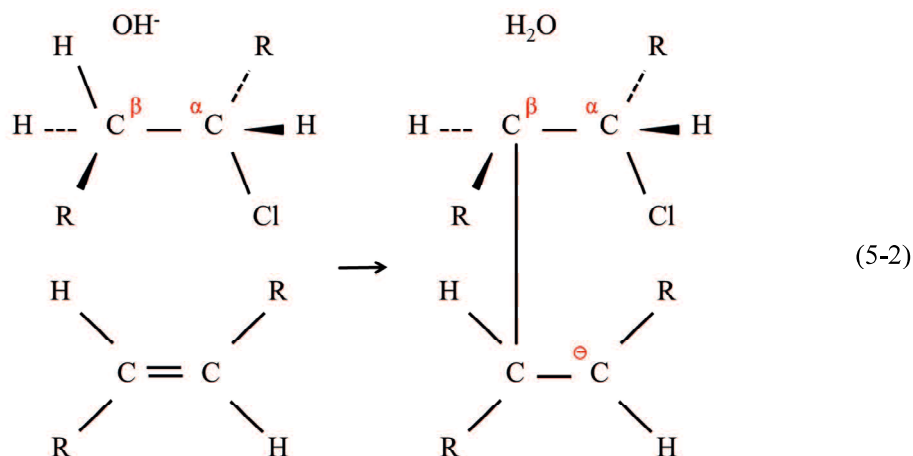
PVC の変化	分析手法	参照
脱塩酸分解が起こっている。	FTIR、XRF	第 2 章、第 4 章、第 5 章
C=C、ポリエンが形成されている。	FTIR、VIS、NMR	第 2 章、第 4 章、第 5 章
主鎖が切れている。	GPC	第 5 章
C=O(カルボニル)ができています。	FTIR	第 2 章、第 4 章
架橋が起こっている。	抽出残渣の引張試験	第 5 章

第 4 章で考察したように、PVC の脱塩酸は、ハロゲン化アルキルの脱離反応、E2 機構によって起こると考えられる[3]。

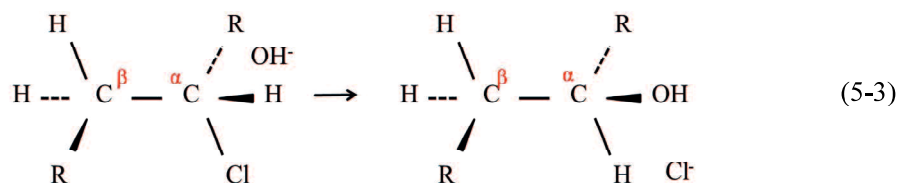
PVC を含むアニオン交換膜をアルカリに浸漬した場合は、主にこの反応によって二重結合ができる。



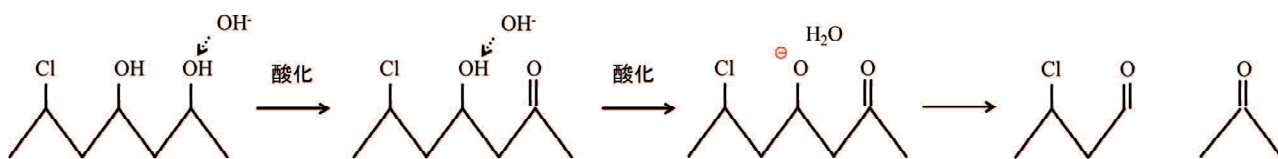
ここで、OH<sup>-</sup>によるβ水素引き抜きの際に、すぐ傍に二重結合がある場合は、架橋が起きることが考えられる。すなわち、



また、主に進行する E2 機構と並行して SN2 機構が進行する。SN2 機構では、α炭素の Cl と OH の置換が起こる。



さらに、以下の式の第 1 項のように、SN2 機構によって、ある確率で OH 基が隣り合って置換される。この OH 基にアルカリ中の OH<sup>-</sup>が近づくと、H を引き抜かれ酸化され、第 2 項のようにカルボニル基が生じる。さらにその隣の OH から H を引き抜かれ酸化されると第 3 項のようにカルボニル基ができると同時に主鎖が開裂する。これは、逆アルドール反応と呼ばれる[3]。



(5-4)

なお、第 4 章で考察したように、AMX は PVC のそばに 4 級アンモニウム基があることで、OH<sup>-</sup>を吸引し、PVC に OH<sup>-</sup>を連続的に供給しうのに対して、CMX は PVC のそばのスルホン酸基が、OH<sup>-</sup>と反発して、PVC に OH<sup>-</sup>が近づくのを抑止するため、脱塩酸反応が起こりにくいと考ええる。また、前駆体や塩ビ材料そのものは疎水性のため、そもそも濡れないことから OH<sup>-</sup>が反応できないと考える。アニオン交換膜は、PVC の脱塩酸反応が特異的に起こりやすい環境になっていると言える。

以上の化学反応式で、アニオン交換膜中の PVC がアルカリと反応して、ポリエンをできる、架橋が起こる、主鎖が切断して低分子量化する、カルボニル基が生じるといった機器分析の結果を裏付けることができた。



#### 5.4.5 モデル

これまでの検討により、PVC を含む AEM をアルカリ溶液に浸漬させると、破裂強度が初期膜より上がり、その浸漬時間が増加すると破裂強度が低下した。この興味深い結果と CMS-DVB 共重合架橋構造体と PVC が形成する IPN 構造の変化との関係を理解するために、種々の機器分析を駆使して PVC が劣化する過程で、脱塩酸による二重結合の生成、ポリエー生成、主鎖切断、カルボニル生成など化学構造変化に関する情報を得た。

そこで、こうした化学構造変化に関する情報をもとに、物性の変化を説明できるモデルを考えてみる。

図 5-14 に、代表的な SS カーブとして(a)初期膜(青)、(b)40°Cで0.1M NaOHに3 h 浸漬した膜(赤)、(c)80°Cで0.1 Mに168 h 浸漬した膜(緑)の SS カーブを抜粋して重ねた図を示す。

これらの3点についてモデルを用いた説明を図 5-15 で試みる。

PVC は CMS、DVB に溶解することから、ペースト法でペーストを調製した際に、PVC 基材繊維および PVC バインダーの中に CMS、DVB が入り込んで相溶しており、その状態で熱重合が始まる。しかし、PVC はモノマーではないので、架橋構造そのもの組み込まれるわけではない。熱重合が終了したものが原膜 (precursor) であり、スルホン化、アミノ化工程でイオン交換基が入る。

図 5-15 (a) に、初期膜の状態を示してみた。

PVC 基材繊維の中に、ある規模のブロックを形成している CMS-DVB 架橋構造が形成され、基材繊維やバインダーの PVC はこれらのブロックの中に、あるいは別のブロックの中に絡み合っていると考える。これが IPN 構造である。

CMS-DVB 架橋構造は極めて固く伸びない。PVC のガラス転移点は 87°C であり、初期膜の状態ではこの IPN 構造はガラス状になっている。したがって、破裂試験を行えば、ガラスが割れるように破裂する。実際に Mullen 破裂試験で初期膜を破裂するときは、「パリッ」と割れる音が聞こえる。図 5-8(a)の初期膜の SS カーブは立ちあがっており、ヤング率が高く伸びにくく固いことを示している。

さて、アルカリ浸漬すると、脱塩酸によって二重結合が形成されるが、このとき、そばに二重結合があると、ある確率で架橋が起こる。一方、SN2 反応、それに引き続き起こる逆アルドール反応で主鎖も切れる。この結果、(b)のように CMS-DVB 架橋構造をつなぐ PVC は架橋するために絡み合いが多くなり、IPN 構造体はガラス状態からゴム状態となる伸度が向上する一方、主鎖が切れるために強度が低下する。したがって、図 5-8(b)に示すように、最大点応力は低下するが最大点歪が増加しており、SS カーブ下面積は増加するために、破裂強度が向上する。なお、この膜を破裂試験に付すと、破裂する際、割れる音ではなく、基材が引き裂かれる「バリッ」という音に変わっている。初期膜の破裂強度を 100%とした正規化破裂強度は 184%まで増加する。

さらにアルカリと PVC の接触が続くと、架橋はある程度のところで進まなくなる。それは、架橋してゆく事でポリマーが動けなくなり、架橋可能な点が少なくなるためと考えられる。そのため、(c)のように、ポリエーの生成とともに、主鎖の切断による低分子量化が相対的に顕著となる。結果として、構造体全体としては脆くなり、SS カーブは図 5-8(c)のように最大点応力も、最大点歪も小さくなる。なお、この膜を破裂試験に付すと、破裂する際、ほとんど音が生じずに亀裂が入る。正規化破裂強度は 67%まで低下する。

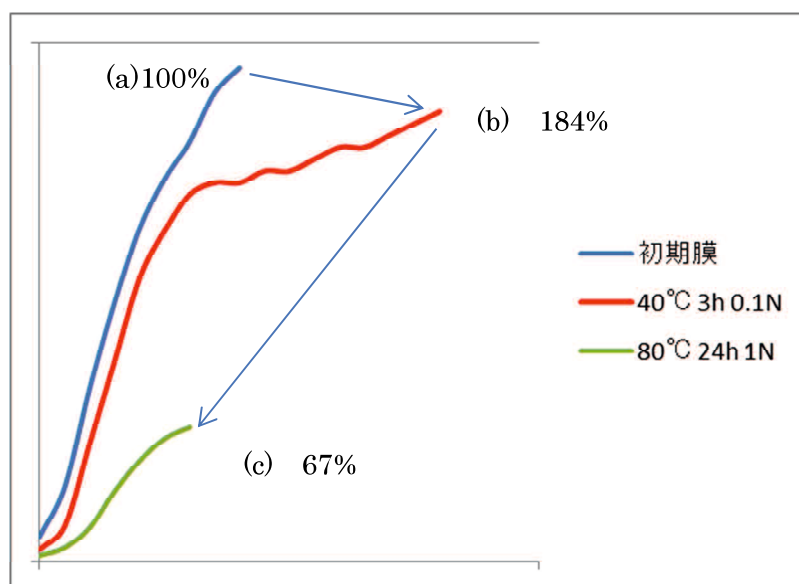


図 5-14 浸漬条件による SS カーブの変化の例 (AMX) 数字は正規化破裂強度

なお、水浸漬の場合でも、温度が上がると、引張最大点歪が増加し、破裂強度が約 2 倍まで増加していた。第 2 章では、ヤング率が減少していたので、製膜時の残留応力が緩和されるアニール効果と考えた。

しかし、アニール効果だけで破裂強度が 2 倍まで増加するとは考えにくく、他のメカニズムの可能性を検討した。

初期膜は図 5-15(a)のようにガラス状態にある。水浸漬の場合、80°Cでも無色透明のままであるのでアルカリと PVC の反応で起こっているような二重結合を起点とした架橋構造などは起こっていないと考えられる。

一方、温度を 80°Cまで上げた場合、PVC のガラス転移点  $T_g$  が 87°Cであることから、ガラス状態から、ゴム状態への転移が起こるため、脆性破壊が起こらず、最大点歪が増加したことを説明できる。主鎖は切れていないので、最大点強度はほとんど低下しない。ガラス状態でなくなっているため、ヤング率は低下する。

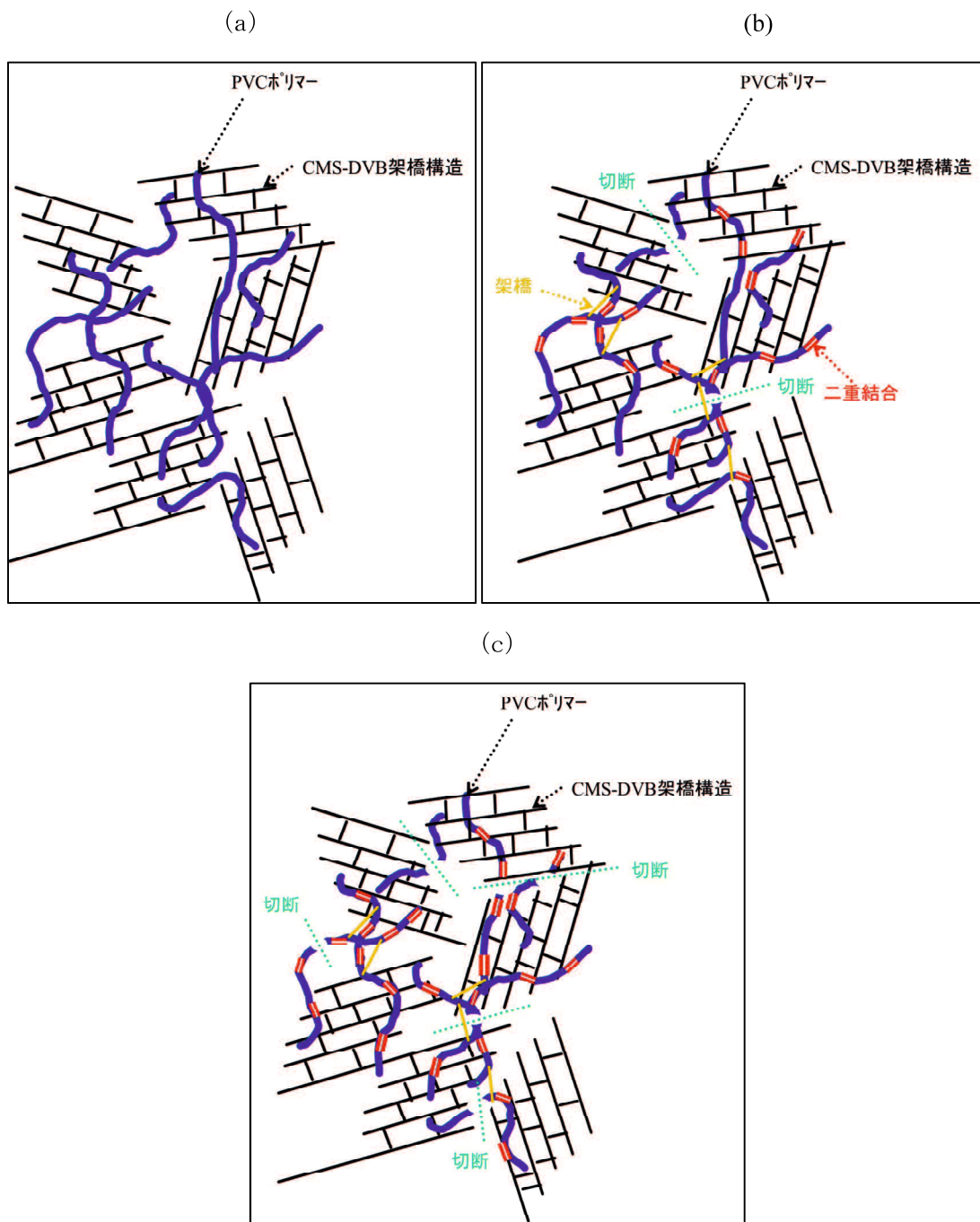


図 5-15 AMX の IPN 構造の変化

(a)初期状態、(b)アルカリ浸漬で脱塩酸反応後、(c)生成した二重結合を起点とした架橋形成後

#### 5.4.6 AMX の破裂強度の推定方法

第2章では、可視光吸光度から電気化学的物性を推測する方法を提案した。

一方、正規化可視光吸光度と正規化破裂強度との関係を示したのが図 5-16 である。この図からも、AMX は変色しても必ず強度が低下しているわけではなく、条件によっては初期膜よりも強くなっていることもあることがわかる。これは、AMX の初期膜を適度にアルカリ処理すれば、強度向上膜として市場に提供できることを意味する。

そして、その強度向上できる範囲は、図 5-16 の黄色部分で表され、AMX の初期膜を可視光吸光度で 0.6 以下となる範囲でアルカリ処理すれば、強度が初期膜よりも向上した膜を市場に出せることになる。

一方、現場の戻り膜を評価して吸光度が 0.6 を超えているようであれば、その膜は初期膜よりも破裂強度が低下していることを意味する。

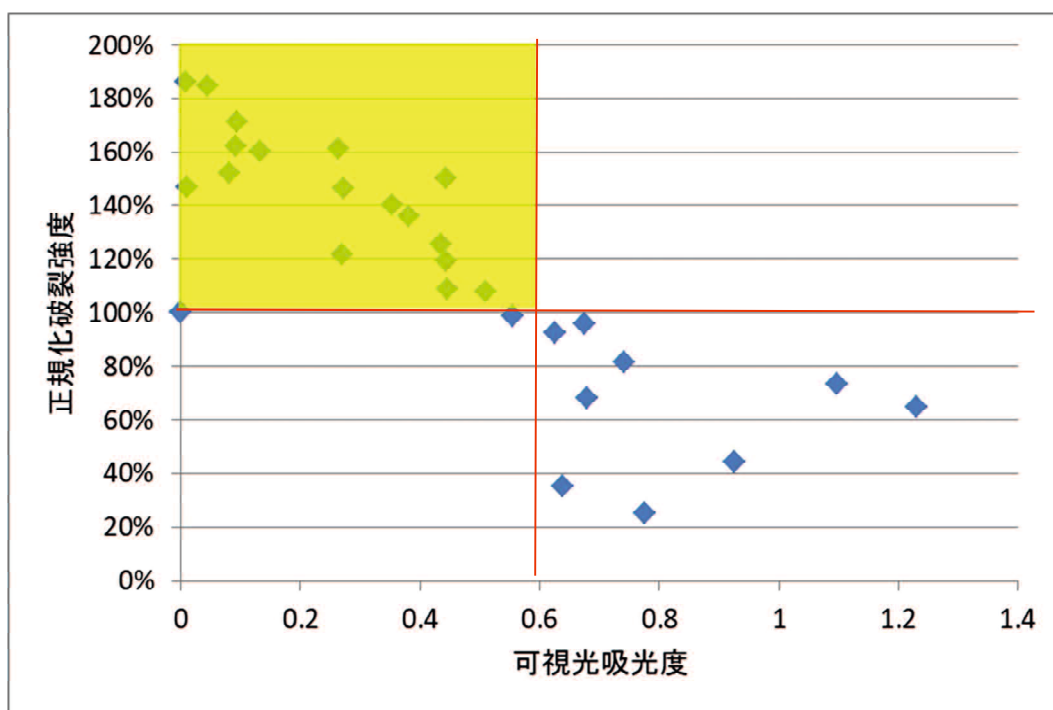


図 5-16 可視光吸光度と破裂強度の関係

正規化可視光反射率を横軸に、正規化破裂強度を縦軸にとったのが図 5-17 である。同じように正規化可視光反射率で 65% を超える範囲でアルカリ処理すれば強度を向上できる。また、戻り膜の測定で正規化可視光反射率が 60% を下回っていれば、初期膜よりも強度が低下していることがわかる。

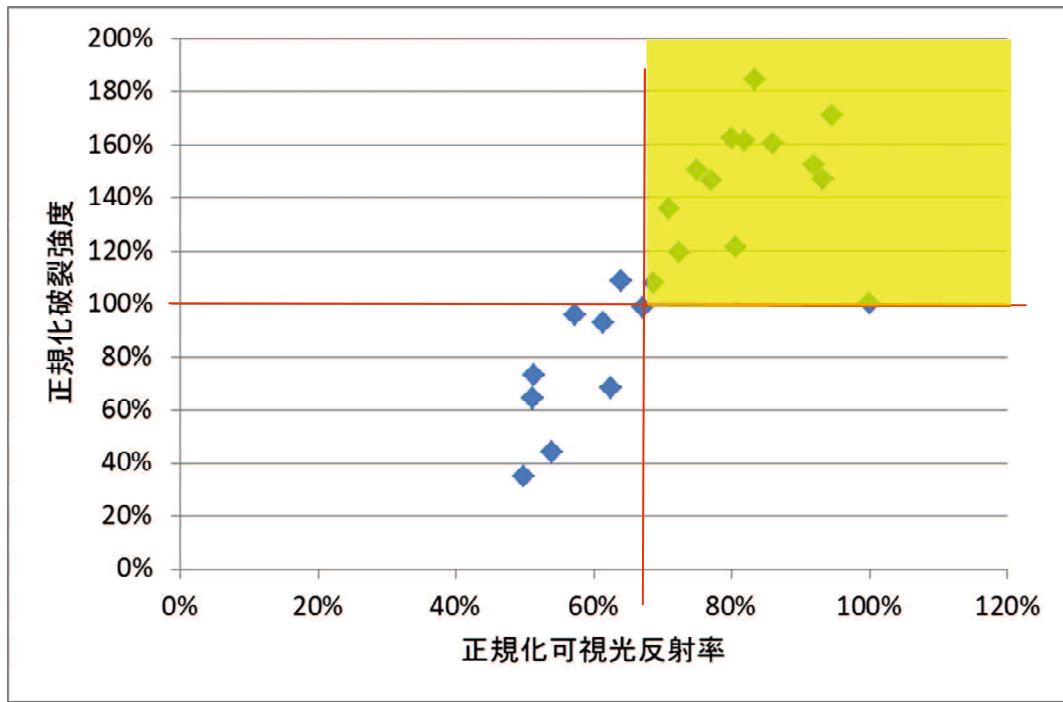


図 5-17 可視光反射率と破裂強度の関係

ハンドヘルド XRF の塩素 Ka 線の正規化塩素強度を横軸に、正規化破裂強度を縦軸に取ったのが図 5-18 である。正規化塩素強度が 90%以上なら強度向上できており、90%を下回る場合は初期膜よりも強度低下している。

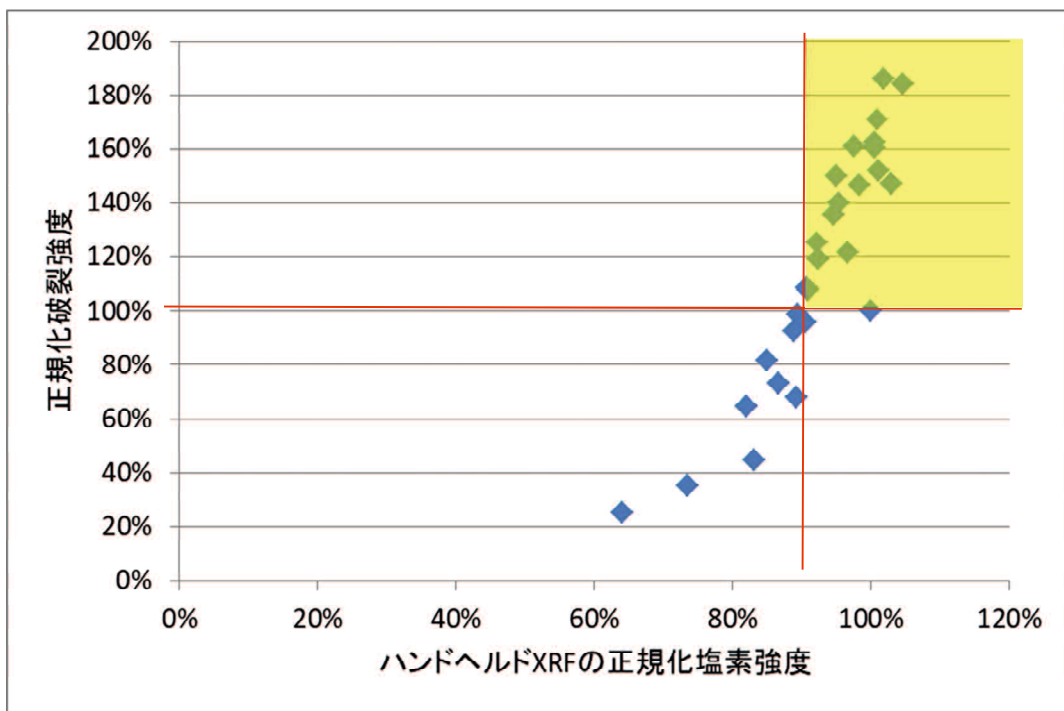


図 5-18 ハンドヘルドXRFの正規化塩素強度と正規化破裂強度の関係

ハンドヘルド XRF を用いることによって、解体した現場にてオンサイトで、しかも非破壊で、強度に関する推定ができることを示している。効率的なメンテナンスを行うに際してきわめて有効なツールを得たと考える。

## 5.5 第5章の結論

バインダーと基材織布にPVCを含むAMXを、種々の温度、水酸化ナトリウム濃度を変えた体系的なアルカリ浸漬実験を行い、得られた試料について機械的強度に関する解析を行った。

きわめて興味深いことにアルカリ処理によってAMXの破裂強度が向上した。0.01Mでは24hに、0.1M、1Mは3h以内に最大値があり、濃度が高いと最大値が早く現れた。0.1M 3hでは実に初期膜の倍近い強度を示した。60°Cではより短時間で最大値が現れ、80°C、1Mでは3hで初期膜よりも弱くなっていた。差は大きくはないものの濃度が高いほど強度が低くなった。

標準CIP(40°Cで0.1M NaOHを週1回1h)を3年実施した場合に相当する168h浸漬で初期値より増加したので、十分問題ないと言える。

一方、水に浸漬した場合は、40°Cではほとんど変化がないが、60°Cでは168h、80°Cでは24hで強度が上がり、80°C168hではさらに倍近い破裂強度になった。

引き続き引張試験を行ったところ、アルカリ浸漬時間に伴い、引張強度は単調に低下してゆくのに対して、引張歪はいったん向上する、すなわち、伸びやすくなってから、低下してゆくことがわかった。

第2章、第4章で行った機器分析に加え、浸漬膜をソックスレー抽出して、浸漬後のPVCの化学構造分析を試みた結果、ポリエチレン生成だけでなく、主鎖切断、架橋構造の形成、カルボニルの生成を示すデータを得た。

これらの情報を集約し、有機化学の教科書に基づいて、反応機構を解釈し、さらに物性変化を説明するモデルを構築した。

AMXは主にクロルメチルスチレン、ジビニルベンゼンからなる架橋構造と織布基材およびバインダーポリマーであるPVCが分子レベルで絡みあっているIPN構造を形成している。基材およびバインダーがPVCの場合、PVCのガラス転移点 $T_g$ は87°Cであるため、初期膜はガラス状態になっており、ヤング率が高く、最大点応力は高く、最大点歪は小さい。アルカリとの接触でPVCはE2機構によって脱塩酸分解し二重結合が生成するが、このとき、二重結合を起点として架橋構造が形成される。直鎖のPVCは架橋によって複雑に絡み合うことで、ガラス状態からゴム状態に変化し、最大点歪が高くなる。主に進行するE2機構と並行してSN2機構が進行しClはOHに置換される。この一部がOHで酸化される逆アルドール反応によって、主鎖の切断が起こり、最大点応力は低下する。さらにアルカリとの接触が続くと、ポリエチレンは増えるが架橋は進まなくなり、相対的に切断が進行し、最大点歪、最大点応力ともに初期膜より低下する。

今回の試験範囲では、破裂強度とSSカーブ下面積には相関がみられた。アルカリ浸漬によって、最大点応力は初期膜の値から単調減少するが、最大点歪は増加の後減少する。この結果、SSカーブ下の面積は、初期膜に対して一旦増加してから減少した。この挙動は、破裂強度の変化の傾向とよく一致した。SSカーブ下面積は破裂までの仕事量に相当するからと解釈した。

可視光吸光度、反射率、ハンドヘルドXRFの塩素強度と破裂強度にはよい相関が得られた。特にハンドヘルドXRFを用いることによって、解体した現場にてオンサイトで、しかも非破壊で、強度に関する推定ができることを示している。効率的なメンテナンスにきわめて有効なツールを得たと考える。

## 5.6 第5章の謝辞

本研究の実験データの解釈にあたり技術指導いただいた旭化成株式会社 生産技術本部の工藤正和様に感謝します。

## 5.7 第5章の参考文献 References

1. S. Doi, M. Yasukawa, Y. Kakihana, M. Higa, Alkali attack on anion exchange membranes: its mechanism and the effect on performance, *J. Membr. Sci.* 573 (2019) 85-96
2. Shoichi Doi, Maki Kinoshita, Masahiro Yasukawa, Mitsuru 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(4) (2018) 133
3. R.T.Morrison, R.N.Boyd 著、中西香爾, 黒野昌庸, 中西靖弘訳、モリソンボイド 有機化学 第5版 p.238-、p.351-、p.1134 (東京化学同人)
4. 竹本喜一、ポリ塩化ビニルの化学反応、高分子、Vol.13、NO.149、p.615-619 (1964)
5. 小野塚満男、ポリ塩化ビニルの劣化、高分子、Vol.13、NO.149、p.620-624 (1964)
6. 原泰毅、福田晃一、長田英世、ポリ塩化ビニールの熱劣化、<文献不明>tech19 p.97-104
7. Christian Decker, Oxidative Degradation of Poly(vinyl Chloride), *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.20, 3321-3336 (1976)
8. A. Hollander, H. Zimmermann and J. Behnisch, Chemical Dehydrochlorination of Poly(Vinyl Chloride). Dehydrochlorination by Alkali Alkoxides, *Eur. Polym. J.* 27 (1991) 959-963.
9. S. Gaumet & J.-L. Gardette, Photo-oxidation of Poly(vinyl chloride): Part 2-A Comparative Study of the Carbonylated Products in Photo-chemical and Thermal Oxidations, *Polymer Degradation and Stability* 33 (1991) 17-34
10. 吉岡敏明・安田真也・川村邦男・佐藤次雄・奥脇昭嗣、高温アルカリ水溶液中におけるポリ塩化ビニル粉末の酸素酸化、*日本化学会誌*、1992,(5),P.534~541
11. K. Hashimoto, S. Suga, Y. Wakayama, T. Funazukuri, Hydrothermal dechlorination of PVC in the presence of ammonia, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 2457-2462.
12. Helena M. de A. M. M. S. Machado, G. Rodrigues Filho, R. M. N. De Assunc,ã~o, Heline M. Soares, Ana P. Cangani, Daniel A. Cerqueira, Carla da S. Meireles, Chemical Recycling of Poly(vinyl chloride): Application of Partially Dehydrochlorinated Poly(vinyl chloride) for Producing a Chemically Modified Polymer, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 115, 1474-1479 (2010)
13. Jie Yu, Lushi Sun, Chuan Ma, Yu Qiao, Hong Yao, Thermal degradation of PVC: A review, *Waste Management* 48 (2016) 300-314
14. Jia Liu, Yin Lv, Zhidong Luo, Heyun Wang and Zhong Wei, Molecular chain model construction, thermostability, and thermo-oxidative degradation mechanism of poly(vinyl chloride), *Royal Society of Chemistry Advances*, Vol.6 (2016) 31898-31905
15. 近畿化学工業会編 ポリ塩化ビニル



## 5.8 APPENDIX PVCの劣化機構に関する文献調査

PVCの劣化については50年以上前からさまざまな報告がなされている。本研究で起こっている現象を推定する参考となる記述を探した[4-15]。

谷口先生が検索して送ってくださった報文には1960年代のものも見られた。最近では環境問題への対応のために塩ビを再利用のために分解するなどの研究がなされている。アルカリ浸漬で起こる反応などは最近の文献では見つけられなかった。最終的には、有機化学の教科書に載っている反応であることを山口大学 上村明男先生、九州大学 谷口育雄先生に教えていただいたが、以下、入手した結果を残す。

PVCの脱離反応には脱塩酸、脱塩素が挙げられる[4]。脱塩酸反応は熱分解反応であり、不活性ガス中でも分子鎖中のいわゆる異状構造が不安定なため、分解の開始点となり、ひとたび熱分解反応が開始されるとzipper的に容易に進行する[5]。また、PVC分子間で脱塩酸反応が生じると橋架けも起きる[5]。酸素の存在下で、脱塩酸が生じると、分解生成物はC=O、-OH、C=Cを含み、アルデヒド、アルコール、酸などの酸化物になっていることを確認している[6]。γ線を照射した場合の酸化分解については、詳細な反応経路が調べられている[7]。

アルカリアルコキッドによるPVCの脱塩酸反応の研究では、脱塩酸の初期の過程で、アルカリ劣化を繰り返し受けていると塩化アリル構造(-CH=CH-CHCl-)がPVCの主鎖中に形成され、脱塩酸がおこりやすくなるという[8]。ポリエン構造の成長の主反応として、塩化アリル構造からの脱塩酸というE1メカニズムが起こっていると考えられている[8]。また、4級アンモニウム塩を添加するとアルコキッドの生成速度が加速されるという[8]。

PVCの熱酸化と光酸化で得られる生成物の比較が行われており、カルボニル基が形成されることが記載されている[9]。

PVC廃棄物を150°C以上、1MPa以上、1~25mol/kg-H<sub>2</sub>Oという高温高压で高濃度のNaOHによって分解し、化学原料に再生するという研究がある。この中で、PVCがまず脱塩酸され、脱塩化水素PVCとなった後、OH-存在下でO<sub>2</sub>と反応して、COOHが生成するとされている[10]。

温度200°C以上、10MPaの圧力下で、水、NaOH、KOH、アンモニアの存在下でPVCの分解を検討した研究では、その分解過程でアンモニアが最も膨潤し、最も効果的に分解できることを示した[11]。

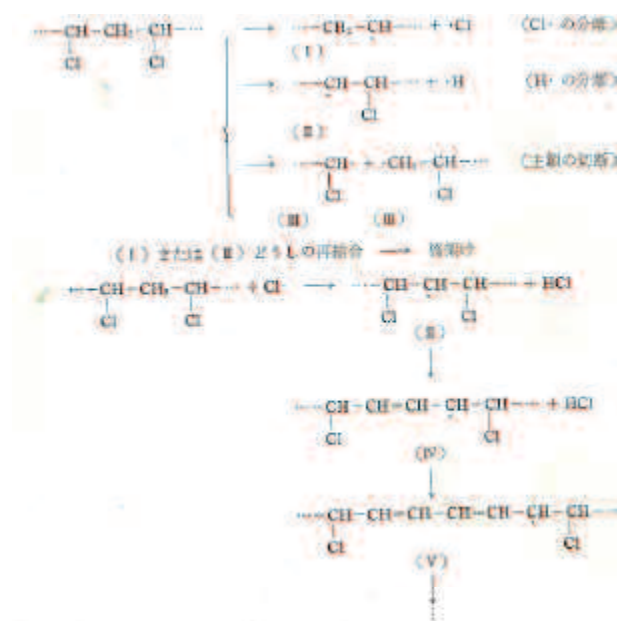
PVCの化学リサイクルの研究論文には、PVCの脱塩酸前後のFTIRのピークの変化について詳細な説明がある[12]。

PVCの熱分解に関するレビューでは、超臨界水の中で起きるPVCの構造変化が開示されており、ポリエン構造が形成されたのちに、架橋やクラッキングが起こることが記述されている[13]。

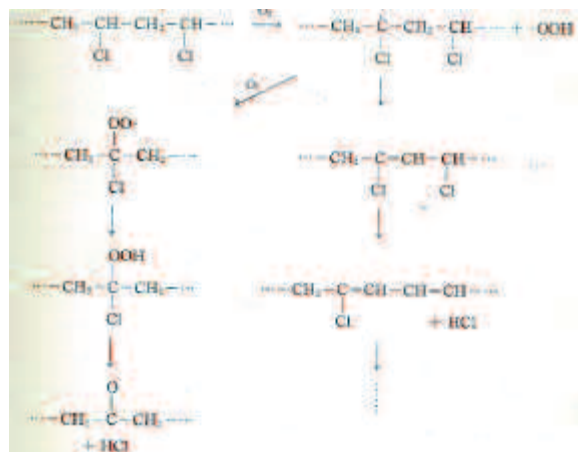
Liuらの分子鎖モデルの検討において、PVCの熱分解の反応式が記述されている[14]。

さらに、以下の成書には、具体的な反応式が記載されていた。

放射線での脱HClの場合、ラジカルが起点となって脱塩酸、主鎖切断、架橋が起こる機構が記載されていた[15]。



また、酸素が存在する場合に、ラジカルが発生してカルボニルが生成する反応式も記載されていた。



しかしながら、本研究で行ったようなアルカリ溶液中に浸漬しただけの場合に、ラジカルが発生することは考えにくいとの指摘を谷口先生から受けた。

## 第6章 バインダーがPVCでなくNBRであるアニオン交換膜の諸特性のアルカリ劣化

### 6.1 第6章の要旨

本研究では、これまで基材織布とバインダーに塩ビ(PVC)を含む市販アニオン交換膜を検討してきたが、比較対照として基材織布はPVCであるがバインダーにはニトリルブタジエンゴム(NBR)を含む試作アニオン交換膜AEM-1(図6A)について、水酸化ナトリウム濃度、温度、時間を変えた体系的なアルカリ浸漬実験を行った。

得られた試料は、図6Bのように色が変わった。引き続き、第2章のように、VIS、XRF、ATR-FTIRなどの化学的分析を行うとともに、電気化学的特性を測定し、また、第5章のように機械的強度を測定した。

NBRバインダー試作膜では、光学的特性(VIS吸光度、XRF強度)、電気化学的特性(電気抵抗)、物理的特性(含水率、イオン交換容量)については、AMXとほとんど同じ傾向を示した。しかし、破裂強度はAMXが向上したのに対して、わずかに向上したにとどまった。(図6C)

なぜ、こうした違いが出るのか検討した。

AMXでもAEM-1でもIPN構造を持つが、イオン交換樹脂部で絡み合うのがAMXではPVCバインダーなのに対して、AEM-1はNBRゴムバインダーである。(図6D)AMXでは、初期膜の段階はガラス状態であり、アルカリとの接触によりPVCが脱塩酸反応する過程でゴム特性を得るので、機械強度特性は大幅に変化した。AEM-1は初期膜の段階からゴム状態であるため、異なる挙動を示したものと考えられる。

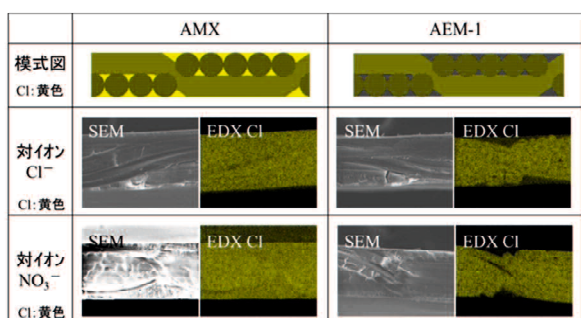


図6A AMX、AEM-1の構造の違い

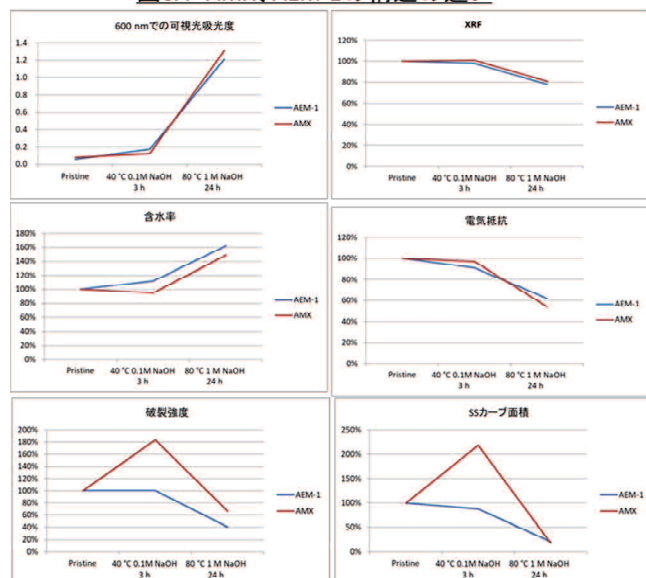


図6C AMX、AEM-1の物性変化の違い

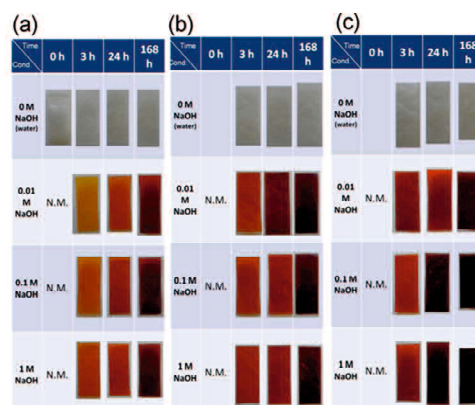


図6B AEM-1の色の变化

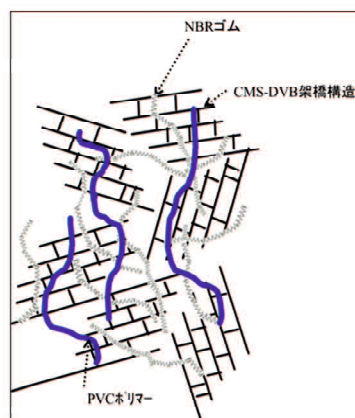


図6D 構造モデル

## 6.2 第6章の緒言

これまでに、第2章、第3章で、PVCを基材繊維とバインダーに使用しているAMXを用い、種々の温度、濃度のNaOH溶液に時間を変えた体系的な浸漬試験を行い、得られた試料について、主に電気化学的特性の相関を調査し、600nmの吸光度や反射率、さらには塩素の蛍光X線強度で定量化した化学構造の変化の指標が、電気抵抗、プロトン透過阻止率など電気化学的特性と強く相関することを見出し、これらを用いて電気化学的物性を推測する方法を提案した[1,2]。

本報告では、この試験で得た試料に加え、比較対照として、バインダーにNBRを用いた膜を用いて評価を行った。

## 6.3 実験

### 6.3.1 実験材料

本章では、PVC基材ではあるが、バインダーにPVCではなく、ニトリルブタジエンゴム(NBR)を含むAEM-1を使用する。AEM-1は試験膜であって市販膜ではない。AEM-1の代表特性をAMXと比較して表6-1に記載した。

バインダーをPVCからNBRに替えたが、ペースト法で製膜できる条件の制約からバインダーの添加量はAMXと同じではなく、また、電気化学的特性、機械的特性の絶対値も同じにはならなかった。しかし、アルカリとの接触でどのような変化をしたかを議論するので、絶対値には意味がなく、後述するように、初期膜の物性で試験膜の物性を割り返した正規化物性値を用いて議論する。

表 6-1 AMXとAEM-1の比較

	基材	バインダー	厚み(mm)	IEC	W
Neosepta®AMX	PVC	PVC	0.140	1.5	21%
AEM-1	PVC	NBR	0.123	2.1	31%

NBRは以下の(6-1)式で表される。



構造式の中にPVCと違ってClが含まれていない。

AMX、AEM-1の二種の膜をSEM/EDXで観察した結果を図6-1に示した。

模式図に示すようにAMXはPVC基材繊維だけでなく、CMS-DVBからなるイオン交換樹脂部にもバインダーとしてPVCが含まれているが、AEM-1のイオン交換樹脂部にはバインダーとしてNBRが含まれており、PVCは含まれない。(PVCが存在しないことを黒色に塗りつぶして示した。)

実際これらの膜をSEM/EDXでマッピング観察すると、その差が明確に見てとれる。対イオンがCl<sup>-</sup>の場合は、PVC由来であっても対イオン由来であっても、Clマッピングでは同じように膜断面全体が黄色く染まっているが、対イオンをNO<sub>3</sub><sup>-</sup>にした場合、すなわちPVC由来のClのみを検出すると、AMXでは膜全体が黄色く染まるのに対して、AEM-1ではClが含まれていないため、基材部分しか黄色く染まらず、イオン交換樹脂部は黒く抜けている。

このようにPVCが基材のみに存在していることが、アルカリ浸漬後の物性にどのような影響を与えるのかを調べてゆく。


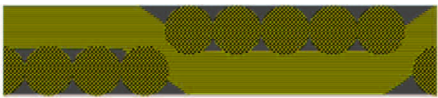
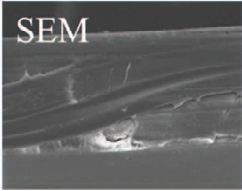
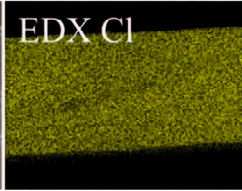
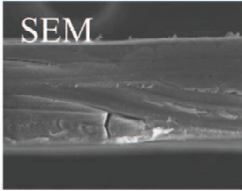
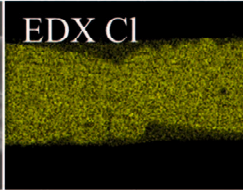
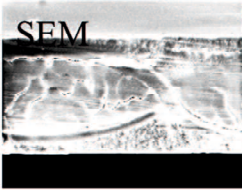
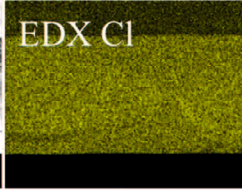
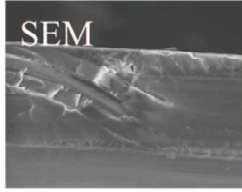
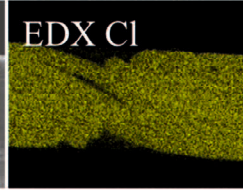
	AMX	AEM-1
模式図 Cl: 黄色		
対イオン Cl <sup>-</sup> Cl: 黄色	 	 
対イオン NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Cl: 黄色	 	 

Figure 6-1. AMX と AEM-1 の比較 (SEM 膜断面像、EDX マッピング像 (対イオンが Cl<sup>-</sup> の場合、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の場合))

### 6.3.2 浸漬試験

試験方法の詳細は第 2 章を参照。[1,2]

温度: 40°C、60°C、80°C

NaOH 濃度: 0 (純水)、0.01M、0.1M、1M

時間: 3h、24h、168h

### 6.3.3 物性評価

物性評価方法の詳細は第 2 章、第 5 章を参照。

また、正規化物性値は以下のとおりである。

$$\text{正規化物性値 (\%)} = \text{浸漬試験を経た試料の物性値} / \text{初期膜の物性値} \quad (6-2)$$

## 6.4 結果と考察

### 6.4.1 色の変化

図 6-2 は、さまざまな浸漬時間、浸漬濃度、および浸漬温度での AEM-1 アルカリ浸漬試験片の色の変化を示した。試験を行う前の AEM-1 のブランク片は無色透明であった。アルカリを含まない水中に試験片を浸漬した場合は、80°C の高温でも試験片に色の変化は見られなかった。一方、試験片をアルカリを含む液に浸漬すると、浸漬時間が長くなるにつれて透明試験片の色が徐々にオレンジ、赤、暗赤色に変化した。80°C では 1M NaOH の場合、168h で暗紫色になった。

アルカリ溶液の温度が高いほど、色が暗赤色に変わるまでの浸漬時間は短くなった。アルカリ溶液濃度が高くなると暗赤色になるまでの時間は短くなるものの、色の変化は第 2 章で検討した AMX ほど大きくはなかった。

また、AMX の色の変化と比べて、やや色合いが異なるようだ。これは、AMX ではバインダーの PVC のポリエチレンの変色も加わっているためと推察する。

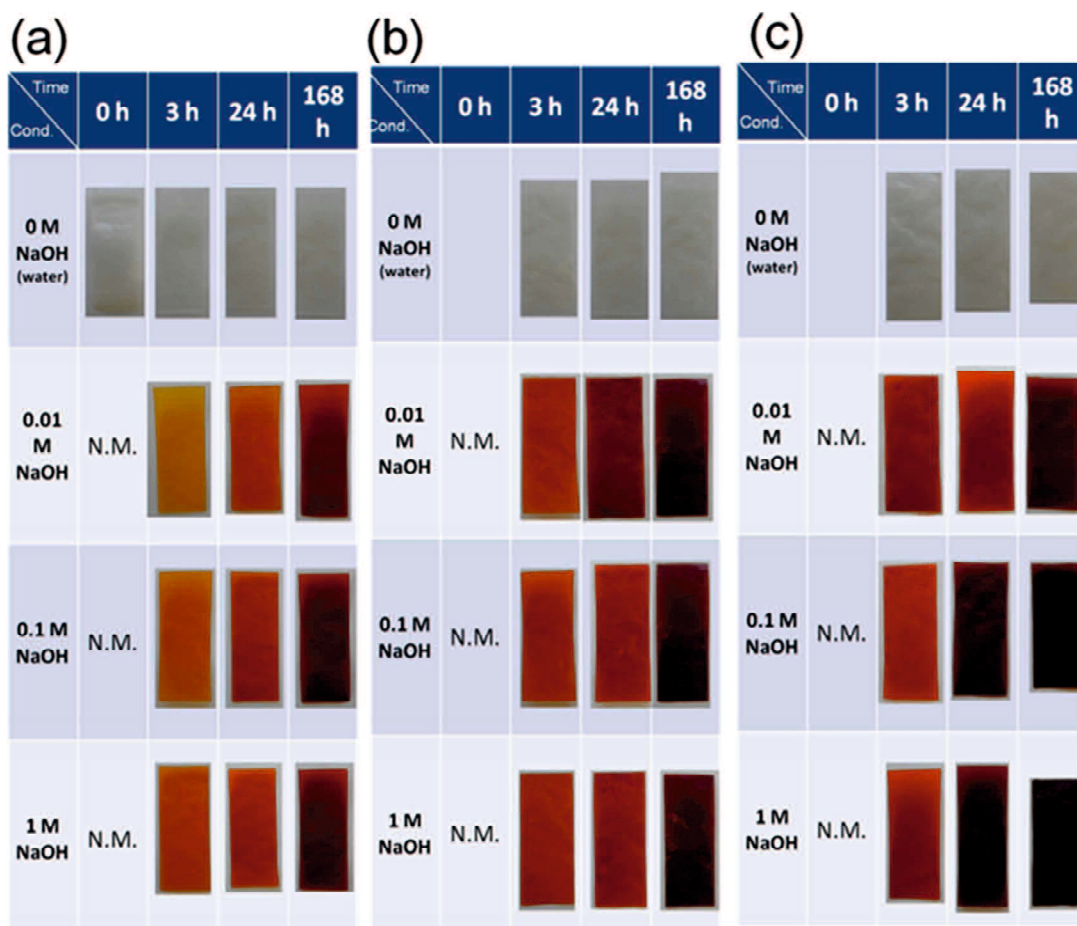


Figure 6-2. Color change of AEM-1 test pieces at various immersion times, NaOH concentrations, and temperatures.

#### 6.4.2 光学顕微鏡観察と可視光吸光分析

まず、マイクروسコープでの断面観察と可視光吸光分光分析を行った。代表的な 3 つの試験片の断面写真と可視光吸光スペクトルを図 6-3 に示す。初期膜は 400nm 未満の光のみが吸収され、透明であった。40 °C で 0.1 M NaOH に 3h 浸漬した膜では 550nm 未満の波長での吸光が認められ、試料の色は赤であった。AMX と同じように 360nm、390nm および 420nm 付近に 3 つのピークがあり、そのテールが 600nm 以上まで伸びるスペクトルが観察された。これらのピークは、ポリエンの存在を示している。図 6-3 の AMX と比べると、AEM-1 の方が低波長領域の吸収が多く、そのため色がやや黄色みを勝っているのではないかと考える。

そして、80 °C で 1 M NaOH に 24 h 浸漬した膜では、ほとんどすべての可視光領域(400~750 nm)の光が吸収されてしまい、約 600nm 以下は absorbance が 1 を超えていた。

## AEM-1

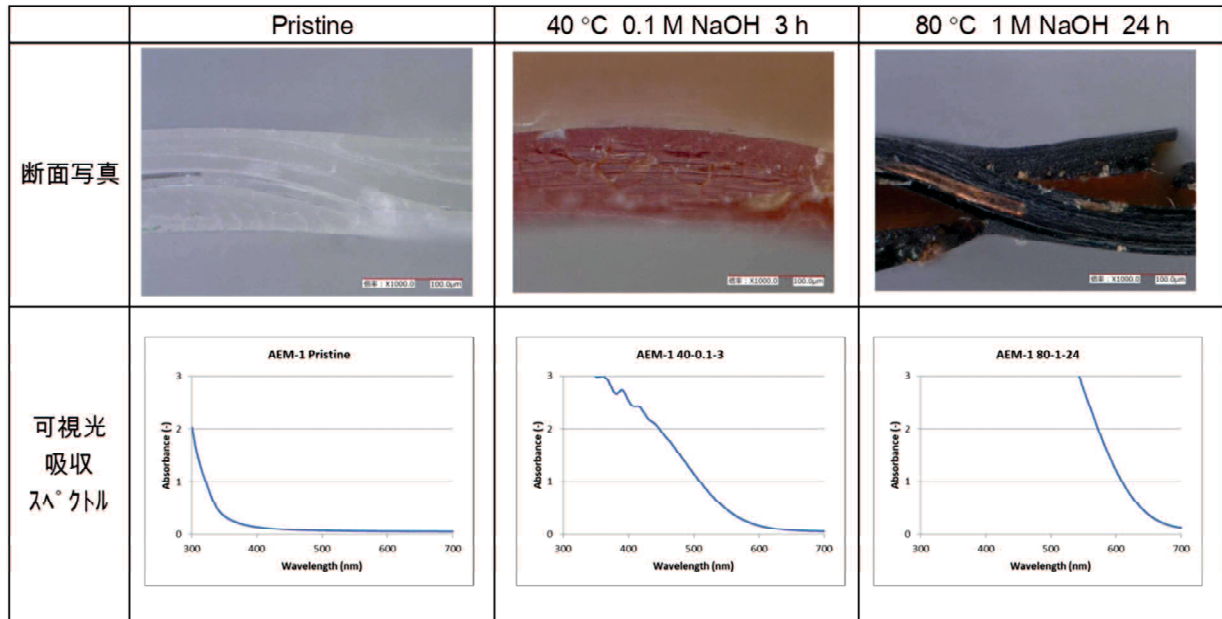


Figure 6-3. (Upper) Microscopic Cross-section image; (Lower) VIS absorbance spectrum of the test pieces. Left: pristine; Center: immersed in 0.1 M NaOH at 40 °C for 3h; Right: immersed in 1 M NaOH at 80 °C for 24 h.

### 6.4.3 可視分光分析 (VIS)

図 6-4 は、AEM-1 を様々な温度、アルカリ濃度および時間で浸漬した場合の 600nm における正規化吸光度を示す。正規化吸光度は吸光度を膜厚みで割り返したものである。

水に浸漬した場合、600nm の正規化吸光度にはほとんど変化が見られない。一方、アルカリに浸漬した場合、吸光度は時間経過に伴って増加した。浸漬温度が高ければより速く増加した。また、浸漬濃度の影響は明確ではないが、濃度が上がるとより早く増加する傾向が見られた。

AEM-1 中の PVC の脱塩酸の結果として生じるポリエンによって、可視光吸収が増え、裾を引いている 600nm での吸光度が増加したと考えられる。(第 2 章 図 2-4 の AMX で 80°C の場合に見られたような異常値は認められなかった。)

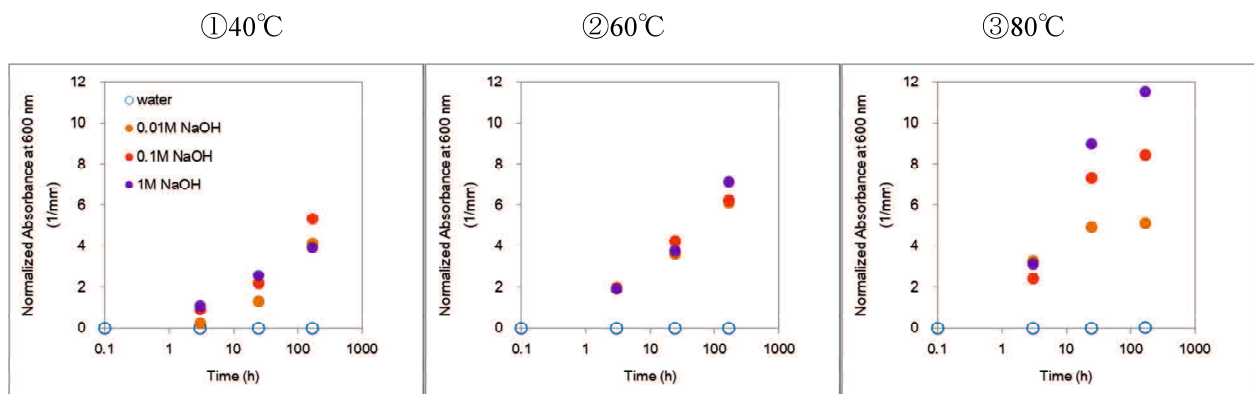


図 6-4 温度、濃度を関数とした 600nm における正規化可視光吸光度の経時変化

### 6.4.4 ATR-FTIR

図 6-5 は、AEM-1 の表面の光学顕微鏡写真を示す。交差している横の線と縦の線は、基材織布のマルチフィラメントである。青い丸部に顕微 ATR プリズムを押し当てれば、主に基材のスペクトルをとることができる。赤丸で

表される経糸束と緯糸束の交差部にはイオン交換樹脂のたまり部が形成されるので、ここに ATR プリズムを押し当てれば、主に PVC が入っていないイオン交換樹脂部のスペクトルが得られる。



図 6-5 AEM-1 の表面写真 青丸:基材部、赤丸:樹脂部

図 6-6 は、4 つの異なる条件でのアルカリ浸漬前後の AEM-1 の ATR-FTIR 結果を示す。初期膜は青色、温度違いの 1M NaOH に 168 時間浸した場合で、40°C はオレンジ色、60°C は赤色、80°C は黒色でスペクトルを描いている。

まず図 6-6(a) は基材部の  $600\sim 1800\text{cm}^{-1}$  の範囲を拡大したスペクトルである。過去の文献を参考にして、アルカリ浸漬によって脱塩酸とそれに続くポリエンの生成が起こったと仮定して観察してみる[3,4]。ここで、PS-DVB の芳香環は有意に変化しないという仮定の下で、PS-DVB の芳香環の breathing mode に帰属する  $1489\text{cm}^{-1}$  で正規化した[3]。芳香環の平面外  $\delta(\text{CH})$  バンドは  $707\text{cm}^{-1}$  に認められるが、あまり変化していない。

なお、 $1338\text{cm}^{-1}$  の強いピークは、CMS の  $\text{CH}_2$  の縦揺れ(wagging)に帰属されると考えるが[5]、本来は、同じ濃度になると期待される。しかし、ピーク高さに整合性が見られない。これは、イオン交換樹脂部の組成が場所によって不均一であることに起因すると考える。

炭素原子と塩素原子が結合した場合の  $\omega(\text{CH-Cl})$  wagging は  $1254\text{cm}^{-1}$  に現れるが、オレンジ色がやや高いものの、青、赤、黒の順に減少している。また、PVC のメチレンハサミ  $\delta(\text{CH}_2)$  deformation が  $1425\text{cm}^{-1}$  に現れるが、これは青、オレンジ、赤、黒の順に明らかに減少した。さらに、 $637$  と  $690\text{cm}^{-1}$  の  $\nu(\text{C-Cl})$  伸縮に帰属するバンドも青、オレンジ、赤、黒の順に浸漬温度の上昇とともに減少した。これらの変化は、AEM-1 をアルカリ溶液に浸したときに PVC の脱塩酸が起こったことを明確に示している。さらに、浸漬温度が上昇するにつれて変化の程度はより大きくなり、より高い温度がより厳しい脱塩酸をもたらすことを示している。他方、 $\nu(\text{C=C})$  振動に属する  $1500\sim 1650\text{cm}^{-1}$  までの広帯域の強度は青、オレンジ、赤、黒の順に著しく増加した。この増加はポリエン形成を示す。基材部は AMX と同じように PVC の変化を認めることができた。

一方、図 6-6(b) は樹脂部の  $600\sim 1800\text{cm}^{-1}$  の範囲を拡大したスペクトルである。PVC に帰属する各種ピークはずっと小さくなっており、条件ごとの変化も認められない。(  $1400\text{cm}^{-1}$  以下で、いずれのピークも 60°C が高い。これも、イオン交換樹脂部の組成が場所によって不均一であることに起因すると考える。)

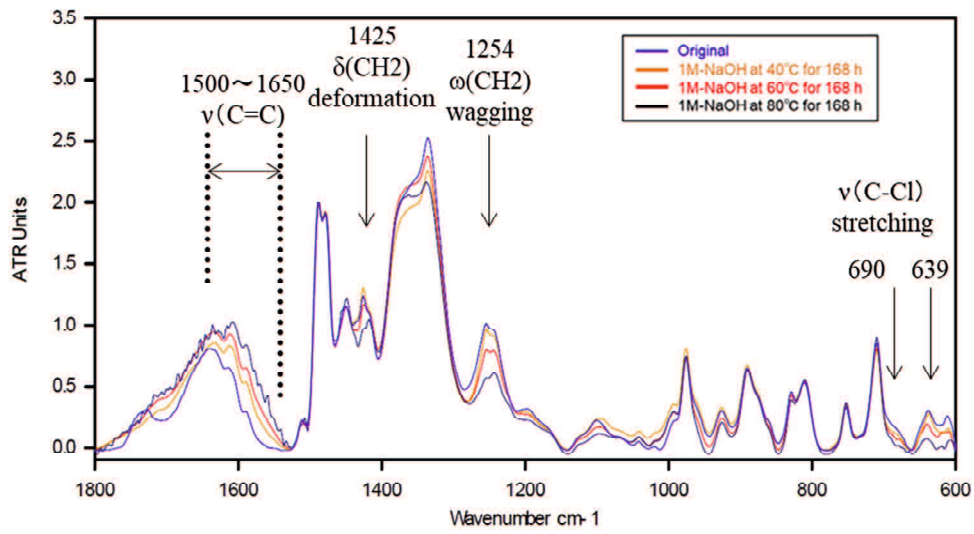
図 6-6(c) は樹脂部の  $600\sim 4000\text{cm}^{-1}$  の範囲のスペクトルである。

また図 6-6(d) に NBR のスペクトルを示した。  $2917\text{cm}^{-1}$  はメチレン、  $2852\text{cm}^{-1}$  はメチル、  $2238\text{cm}^{-1}$  はニトリルに帰属するピークと考える。ニトリルのピークはあまり強くはないものの、それ以外のピークはイオン交換膜本体のピークとほぼ重なってしまう。図 6-6(c) では、初期膜だけでなく、いずれの条件でも  $2238\text{cm}^{-1}$  にわずかではあるがピークが認められ、4 条件ともピークの高さはほぼ変わらない。この試験範囲で NBR は変化していないものと考え

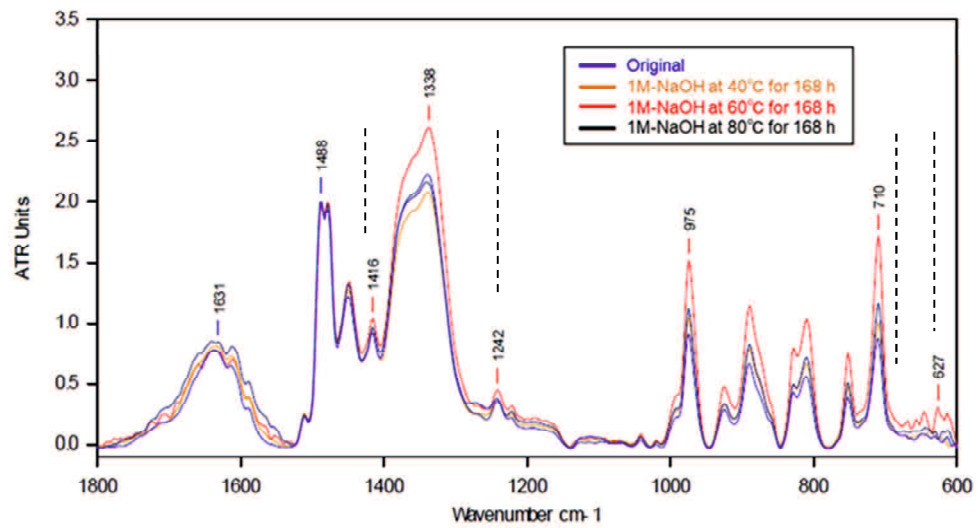


える。

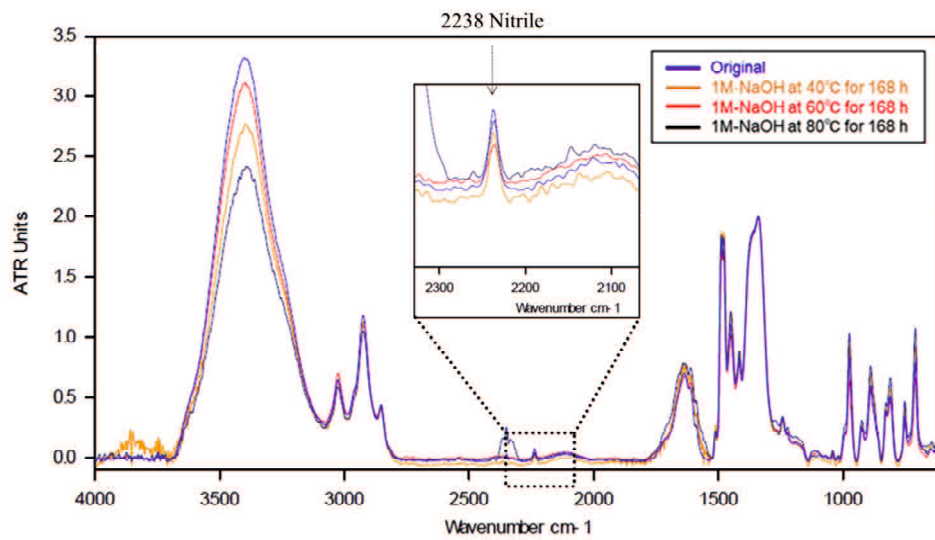
(a) 基材部 拡大



(b) 樹脂部 拡大



(c) 樹脂部 全体



(d) NBR

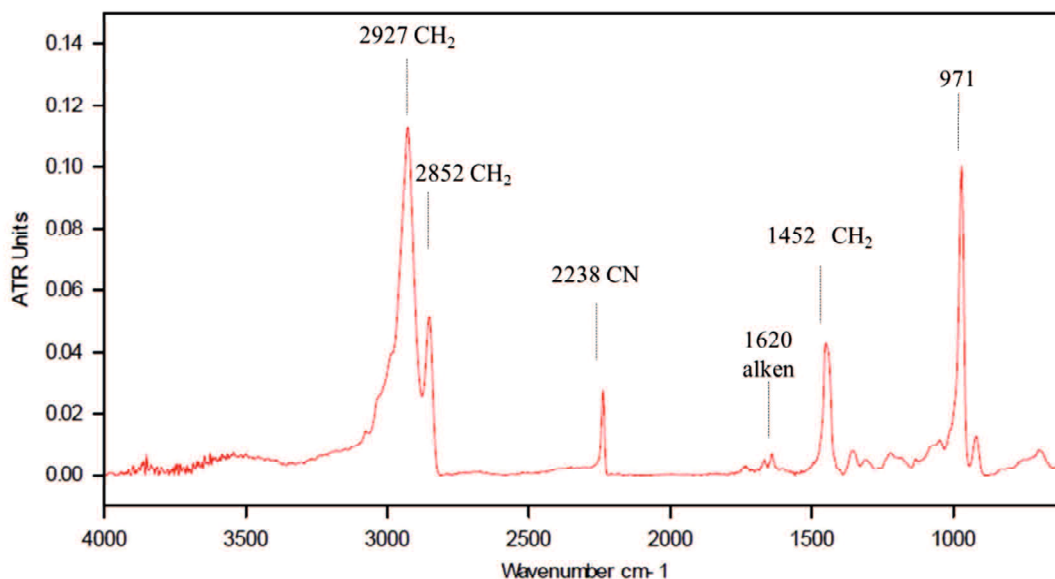


図 6-6 AEM-1 の FTIR スペクトル (a)基材部 拡大、(b)樹脂部 拡大、(c)樹脂部 全体、(d)NBR

### 6.4.5 XRF

AEM-1 中の PVC に由来する塩素原子の量を XRF で分析した。図 6-7 は、アルカリ浸漬前後の膜の XRF 測定で得た塩素の Ka 線強度から正規化された塩素強度を、浸漬温度、浸漬濃度の関数として示した。AEM-1 の対イオンが完全に NO<sub>3</sub><sup>-</sup>に置換されているため、検出された塩素強度は、AEM-1 の基材の PVC のみに帰属する。

時間経過とともに塩素強度が減少し、浸漬温度が上がるとその低下が速くなる。浸漬濃度による違いはほとんど見られない。一方、水浸漬の場合は初期膜とほぼ変わっていない。168 時間後、40℃で約 10%、60℃で約 20%、80℃で約 30%の塩素が AEM-1 内の PVC から失われ、PVC の脱塩酸が浸漬温度の上昇とともに増加することを示した。この結果は、第 2 章の AMX の場合の図 2-6 に示した結果とほぼ一致した。絶対量が異なっても相対的には同じように低下している。

XRF のデータも、AEM-1 中の PVC の脱塩酸を支持している。

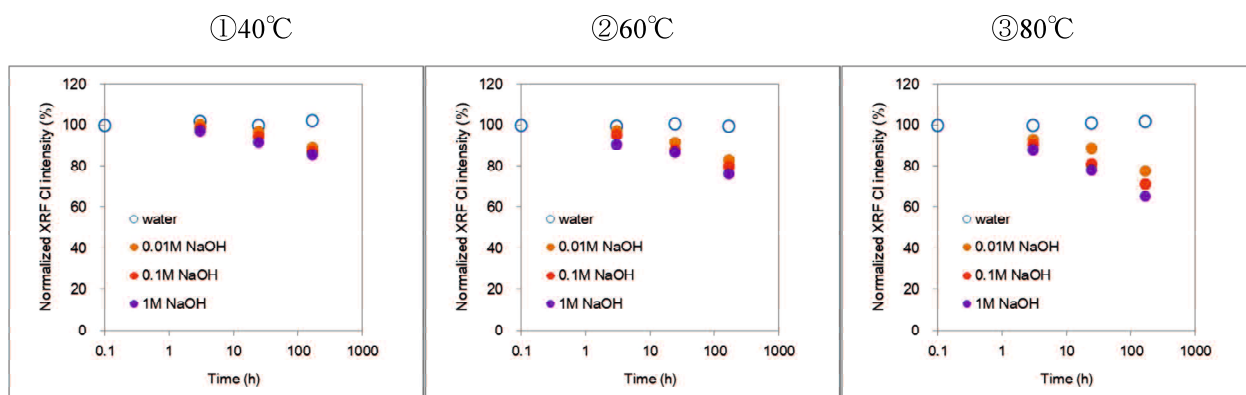


図 6-7 温度、濃度を関数とした正規化蛍光 X 線 (XRF) 塩素強度の経時変化

### 6.4.6 ヤング率

図 6-8 は、正規化ヤング率を浸漬温度と浸漬濃度の関数としてプロットしたものである。

アルカリが存在する場合、時間の経過とともに単調に減少して行くが、浸漬温度が高ければ低下が速く、浸漬濃度による差は 40℃、3h を除いてはほぼ見られない。

一方、水浸漬では 40℃で約 10%、60℃で約 20%、80℃で約 30%程度下がっている。これは、製膜時の残留応力が緩和されるアニール効果と考えた。

正規化ヤング率についても、第 2 章の図 2-7 の AMX の場合とほぼ同様の傾向である。

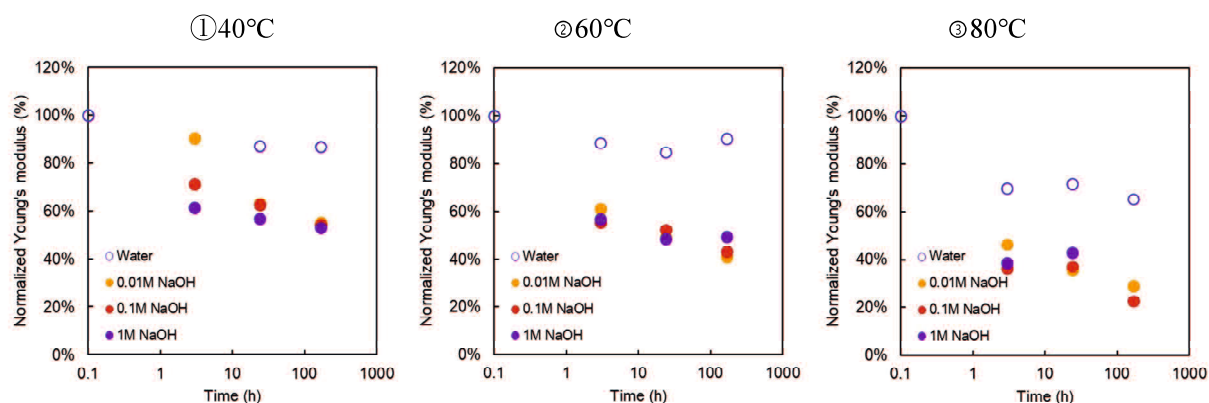


図 6-8 温度、濃度を関数とした正規化ヤング率の経時変化

#### 6.4.7 含水率

図 6-9 は、正規化含水率を浸漬温度と死寝基濃度の関数としてプロットしたものである。

アルカリが存在する場合、正規化含水率は、時間の経過とともに単調に増加する。浸漬温度が高いほど早く上昇し、168h では 40℃で約 140%、60℃で約 160%、80℃では約 200%に達する。一方、濃度依存性はほとんど認められなかった。これは正規化ヤング率の低下に濃度依存性がほとんど認められなかったことによるものと考ええる。

また、水浸漬の場合は、時間経過しても正規化含水率の増加は顕著でなく、80℃で 110%程度にとどまった。

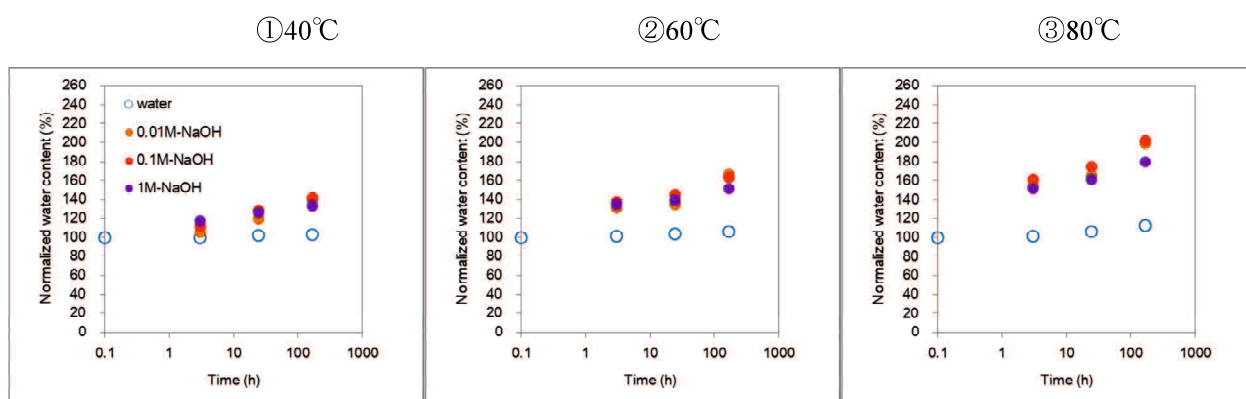


図 6-9 温度、濃度を関数とした正規化含水率の経時変化(AEM-1)

#### 6.4.8 電気抵抗

図 6-10 は、正規化電気抵抗を浸漬温度、浸漬濃度の関数として示した。

アルカリが存在する場合、時間とともに低下した。浸漬温度が上がると低下が速くなり、168h では 40℃で約 80%、60℃で約 70%、80℃で約 60%まで低下した。80℃では 3h で 60%近くまで低下しており、時間依存性も少なくなっていた。しかし、濃度の影響はほとんど見られなかった。

含水率と電気抵抗の関係については第 2 章でモデルを用いて考察したが、正規化含水率に濃度依存性が

見られなかったことにより、正規化電気抵抗に濃度依存性が見られなかったものとする。

水中に浸漬した場合、40℃および60℃における正規化電気抵抗に実質的な変化は観察されなかった。一方、80℃では正規化電気抵抗の減少が観察された。これも正規化含水率の変化が80℃でのみ顕著だったことによるものと考えられる。

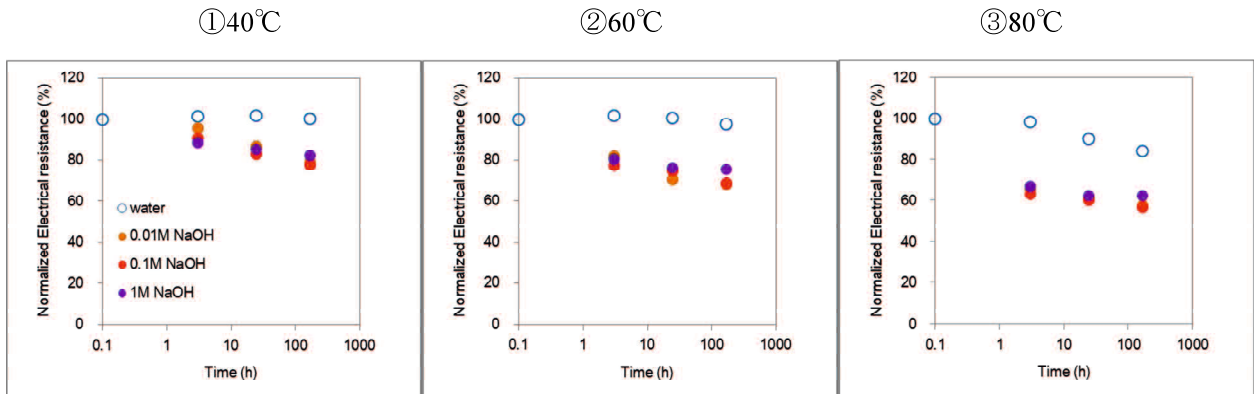


図 6-10 温度、濃度を関数とした正規化電気抵抗の経時変化

以上、ヤング率、含水率、電気抵抗の浸漬濃度、浸漬温度、時間依存性に関しては、AMX とほとんど同様の挙動を示した。

#### 6.4.9 破裂強度

Mullen 破裂試験を行い、正規化破裂強度を求め、図 6-11 に浸漬濃度と浸漬濃度を関数としてプロットした。

第 5 章において AMX の破裂強度は大幅に向上したが、AEM-1 では大きく異なる結果を得た。

すなわち、AEM-1 では、アルカリを含む場合、40℃で3hで0.01M、0.1Mでの破裂強度はわずかに100%を超えたが、それ以外は一様に低下した。一方、水に浸漬した場合は、AMXと同じように、40℃ではほとんど変化がないが、60℃では168h、80℃では24h以上で強度が上がった。それでも、80℃168hで20%増し程度の破裂強度であり、AMXの変化よりは小さい。

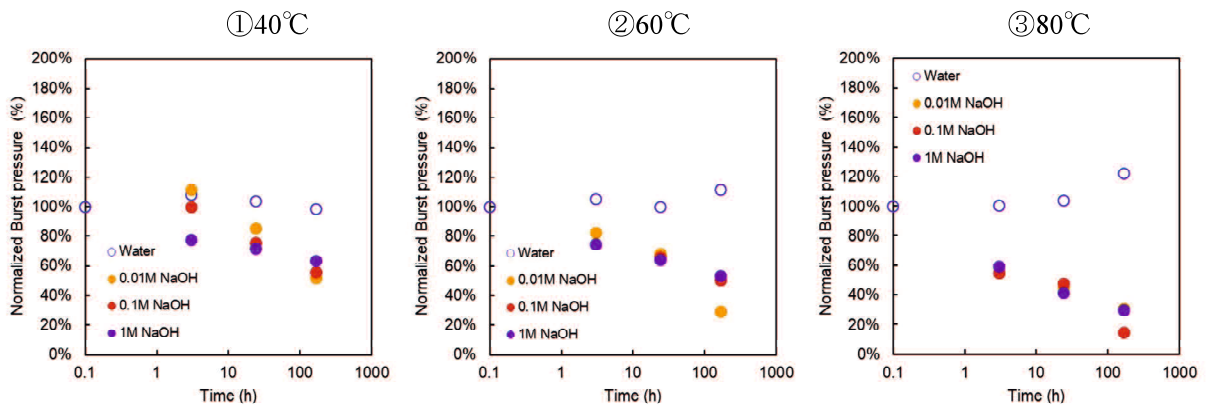


図 6-11 温度、濃度を関数とした正規化破裂強度の経時変化

同じPVC基材であるのに、バインダーがPVCのAMXでは破裂強度が上がり、バインダーがNBRのAEM-1では破裂強度はさほど向上しない理由を探るために引張試験を行った。

#### 6.4.10 最大点引張応力

n=2で測定し、弱い方は何らかの欠陥があったと考え、強かった方の試料について以降の解析を行った。

また、荷重－変位曲線の最大点を読み取ったが、直後に破断する場合がほとんどであったので、破断点としても扱う。

図 6-12 は、正規化最大点応力を温度と濃度の関数としてプロットした。

その結果、AEM-1 も AMX と同じような挙動を示した。アルカリが存在する場合、時間の経過とともに単調に低下する。40℃、60℃では濃度が上がると応力の低下が早い、80℃まで温度が上がってゆくと濃度の効果の差がほぼなくなる。

水のみ浸漬した場合は、40℃、60℃では大きな変化はないが、80℃では 80%程度となる。

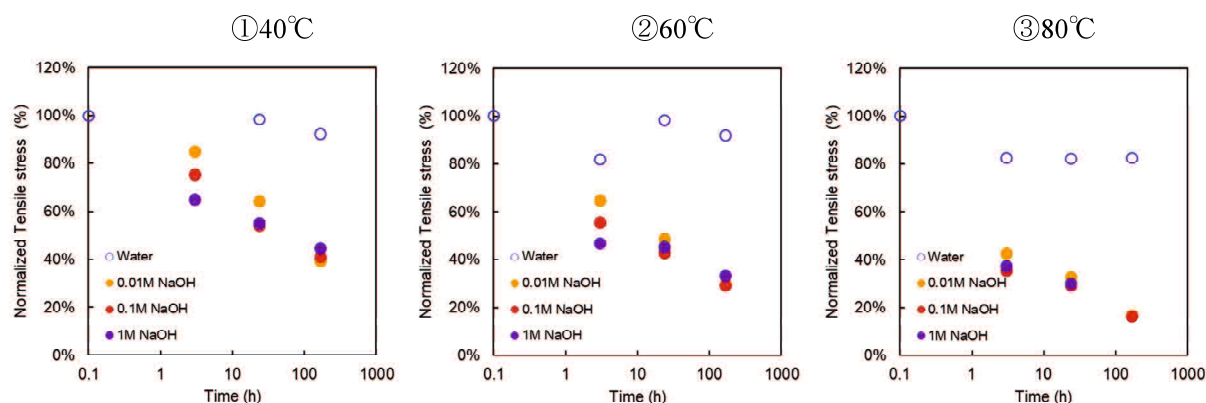


図 6-12 温度、濃度を関数とした正規化最大点応力の経時変化

#### 6.4.11 最大点引張歪

図 6-13 は、正規化最大点歪を浸漬温度と浸漬濃度の関数としてプロットした。

AMX と異なり、40℃の3hの点が初期膜よりもやや高いものの、それ以外の点は初期値を下回り、時間の経過に対してほぼ単調減少した。バインダーが PVC でなく NBR となったことで明らかに挙動が異なる。

水浸漬の場合は、AMX と同じように初期膜より高くなり、168h では、60℃で約 120%に、80℃では約 140%に上がっている。しかし、AMX より増加は少ない。

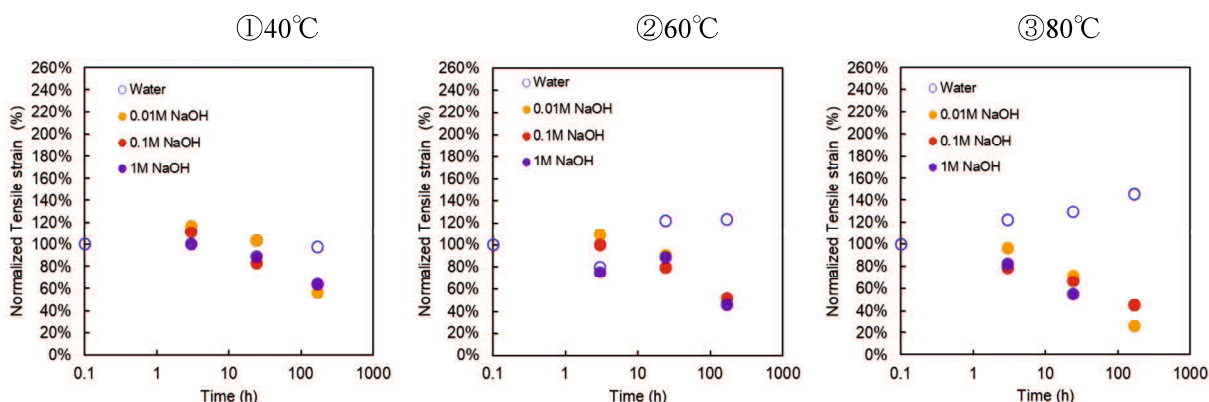


図 6-13 温度、濃度を関数とした正規化最大点伸度の経時変化

#### 6.4.12 SS カーブ下面積

図 6-14 は、SS カーブ下面積を、浸漬温度、浸漬濃度を関数としてプロットした。

アルカリ浸漬の場合、全ての点が初期値を下回り、時間の経過とともに単調に減少した。温度が上がると低下し、168h では 40℃で約 30%、60℃で約 20%、80℃で約 10%まで低下した。濃度については明確な傾向

は見られず、時間の経過とともにほとんど差がなくなる。

水浸漬の場合、40℃ではほとんど変化がないが、60℃、80℃では20%程度まで向上した。

図 6-14 は、図 6-11 の正規化破裂強度の図とよく似ている。これも AMX の場合と同様である。

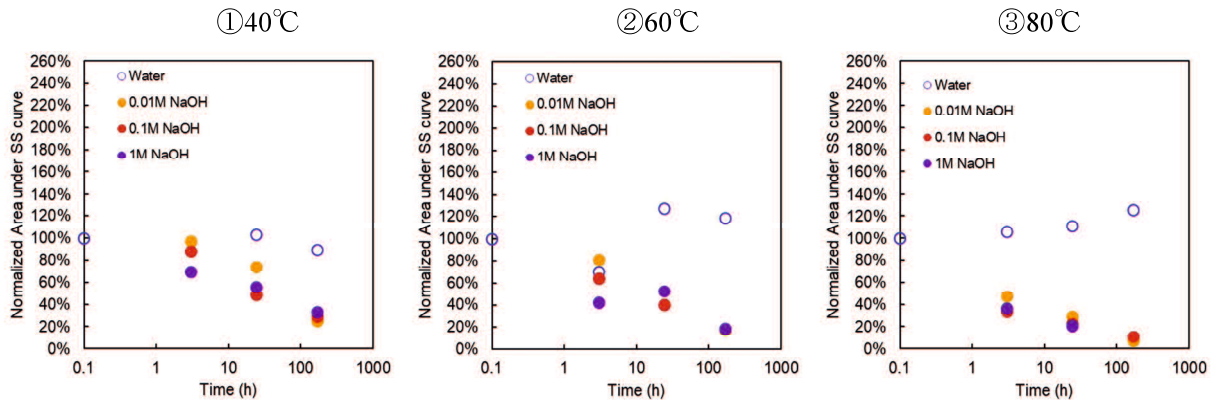


図 6-14 温度、濃度を関数とした SS カーブ下の面積の経時変化

そこで、図 6-15 にて、この正規化 SS カーブ下の面積と正規化破裂強度の関係をプロットした。

図 6-15 は、正規化 SS カーブ下面積を横軸に、正規化破裂強度を縦軸にとりデータをプロットしたものである。かなり強い相関が見られ、相関係数  $R^2=0.8816$  であった。一方、正規化引張最大点歪と正規化破裂強度の相関係数  $R^2=0.7773$  よりも高く、やはり SS カーブ下面積が、引張最大点歪よりも破裂強度と良い相関を示した。

第 5 章で考察したように、SS カーブの物理化学的な意味は、破裂に至るまでの仕事量、エネルギーに相当すると考えられるが、AEM-1 の結果は、そうした考え方の妥当性を改めて示したものと考える。

ところで、これらの相関係数はいずれも AMX の場合に比べてより高い。AEM-1 の場合は引張最大点応力も引張最大点歪も単調減少するのに対して、AMX の場合は、引張最大点応力は単調減少するが、引張最大点歪は一旦増加してから減少する。AMX はもともとガラス状態にあるが、主鎖の切断や架橋によってゴム状態に転移するため強度が上がるわけだが、その領域では、試料の欠陥などの影響を受けやすくなり、ばらつきが大きくなりやすいのではないかと考える。

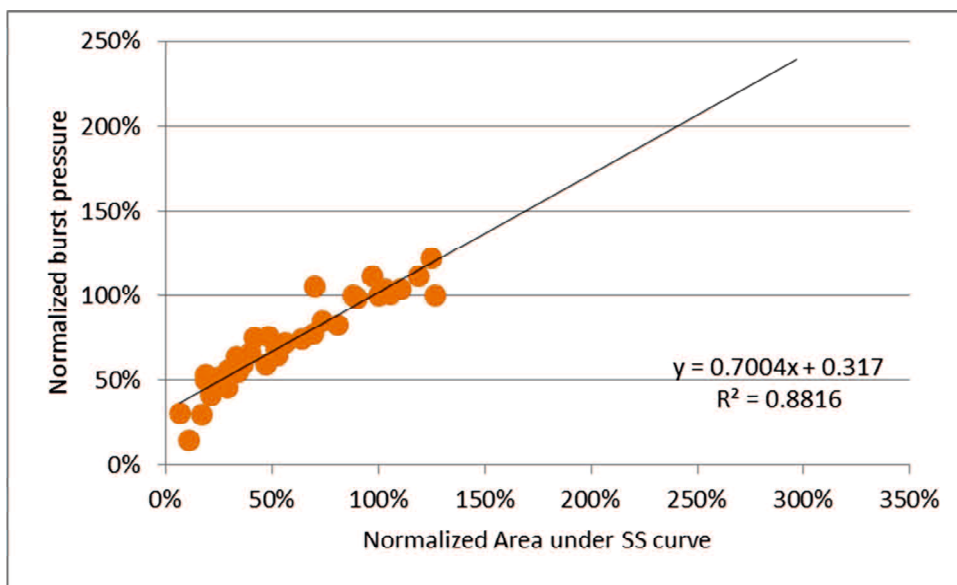


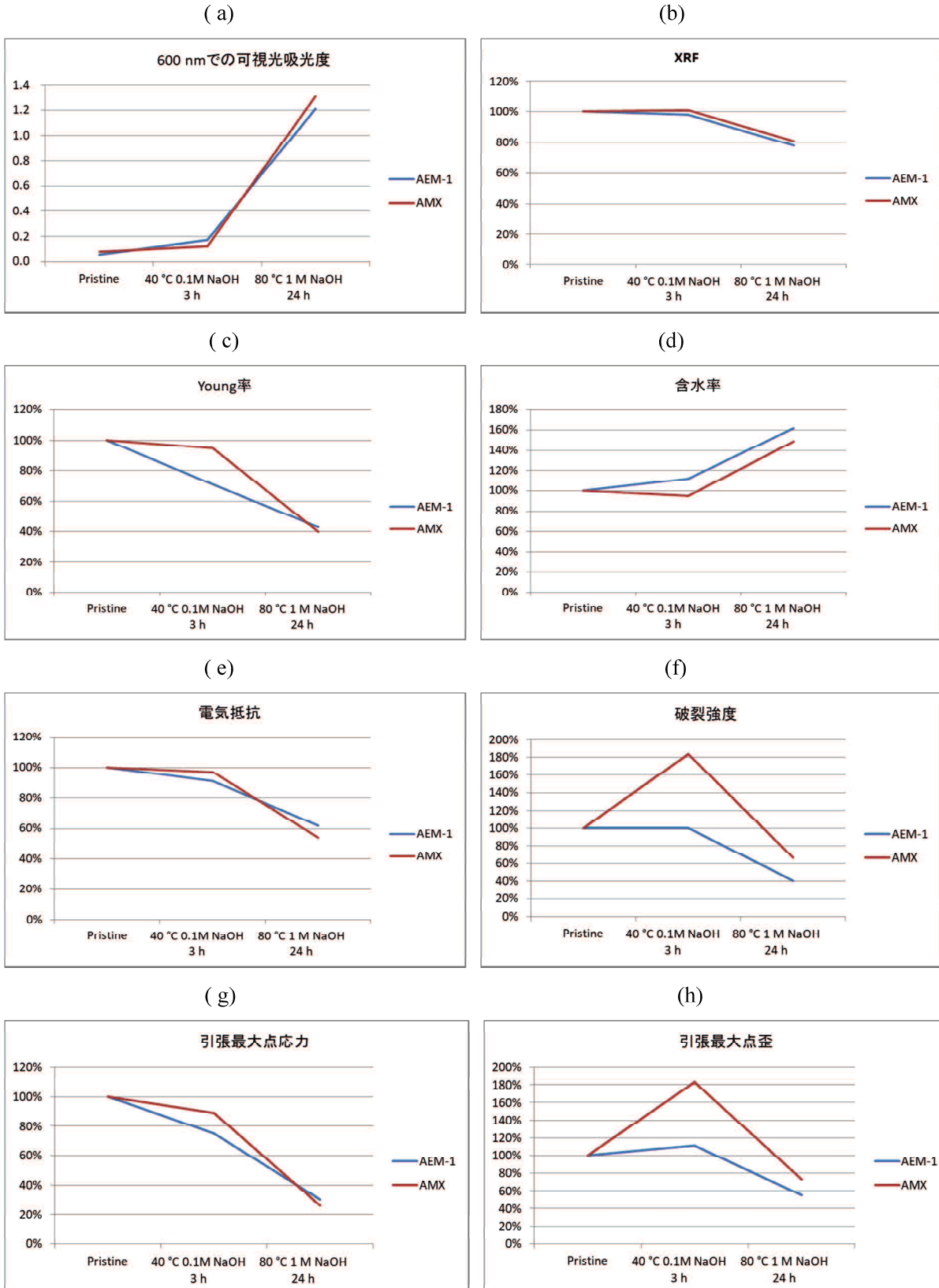
図 6-15 SS カーブ下面積と破裂強度保持率の相関

### 6.4.13 物性変化のまとめ

以上、6.4.1 から 6.4.12 まで得られた結果の中から代表点 3 点だけを抜粋したものが図 6-16 である。

光学特性(a)(b)はほぼ重なった。ヤング率、含水率、電気抵抗もほぼ同様の傾向を示した。しかし、機械的強度特性、破裂強度、引張最大点伸度、SS カーブ下面積は全く異なる挙動を示した。

こうした挙動を説明できるようなモデルについて 6.4.14 で考える。



(i)

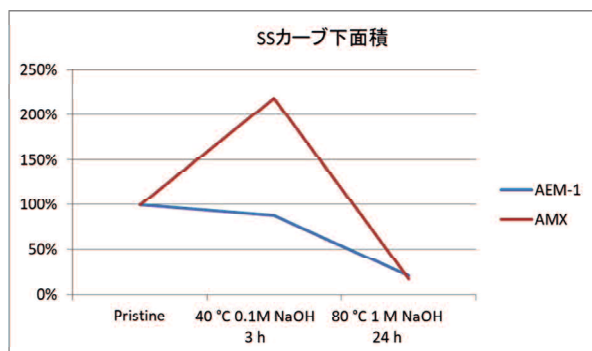


図 6-16 AMX と AEM-1 の代表点の正規化諸物性の比較

#### 6.4.14 モデル

図 6-17 に AEM-1 の(a)初期膜(青)、(b)40°Cで 0.1M NaOH に 3 h 浸漬した膜(赤)、(c)80°Cで 0.1 M に 168 h 浸漬した膜(緑)の SS カーブを抜粋して重ねた図を示す。数字は正規化破裂強度である。

目盛りは入っていないが、縦軸と横軸の最大値、最小値は図 5-8 の AMX の場合と同じであるので、両者の特性を相対的に比較できる。AEM-1 の初期膜(d)の最大点応力は AMX と同程度であるが、最大点伸度は約 2 倍大きく、ヤング率は低い。

40°Cで 3h 1M NaOH に浸漬した膜(e)では、AEM-1 は、最大点応力が低下し、最大点歪はわずかに増加する。一方、第 5 章で示したように、AMX は降伏点をはっきり表れ、最大点応力はわずかに低下するものの、最大点歪が初期膜の 2 倍程度と大幅に増加した。

さらに、80°Cで 24h 1M NaOH に浸漬した膜(f)では、応力、歪ともに低下する。

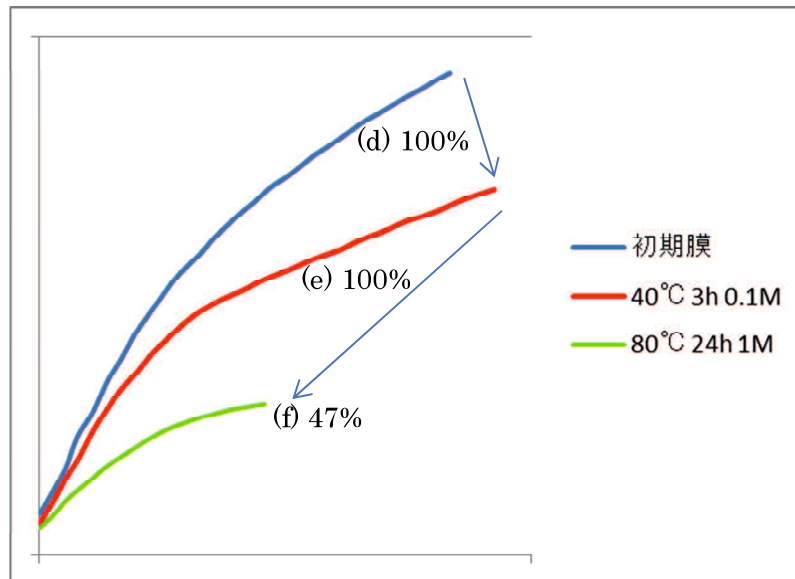


図 6-17 浸漬条件による SS カーブの変化の例(AEM-1) 数字は正規化破裂強度

図 6-18 に AEM-1 のモデルを示した。

熱重合完了時に、PVC 基材繊維の中に、ある規模のブロックを形成している CMS-DVB 架橋構造が形成され、基材繊維やバインダーの NBR はこれらのブロックの中に、あるいは別のブロックの中に絡み合っており、IPN 構造を形成する。ここで、NBR は高分子のゴムであり、絡まりあうなど嵩高な状態にある。NBR は、外力を受け変形した時に、よりエントロピーの高い状態になろうとするエントロピー弾性を示す。



CMS-DVB 架橋構造は極めて固く伸びないが、NBR ゴムが存在するので構造体全体としては伸びることができ、AMX に比べて弾性率も低く、図 6-17(d)のような SS カーブを描く。

アルカリ浸漬を受けると、基材の PVC については、AMX と同じ現象が起こる。すなわち、E2 機構により PVC で脱塩酸が起こり、二重結合の生成と並行して、一部は架橋が生じ、絡み合いが増すので伸びられるようになる。また、SN2 機構により Cl 基が OH 基と置換され、OH<sup>-</sup>によって酸化されるとカルボニル基を末端として主鎖が切断され、強度は低下する。

しかしながら、もともと NBR が存在して伸びられるので、基材 PVC の変化の影響は顕著には表れない。SS カーブは(e)のように最大点歪はわずかに増えるものの最大点応力が低下する結果、正規化破裂強度は変わらない。ガラス状態から劇的に変化する AMX とは異なる挙動となる。

さらにアルカリ浸漬が続くと、架橋は起こりにくくなるが、主鎖の切断は続けて起こるので SS カーブは(f)のように、最大点応力、最大点歪は単調減少する。

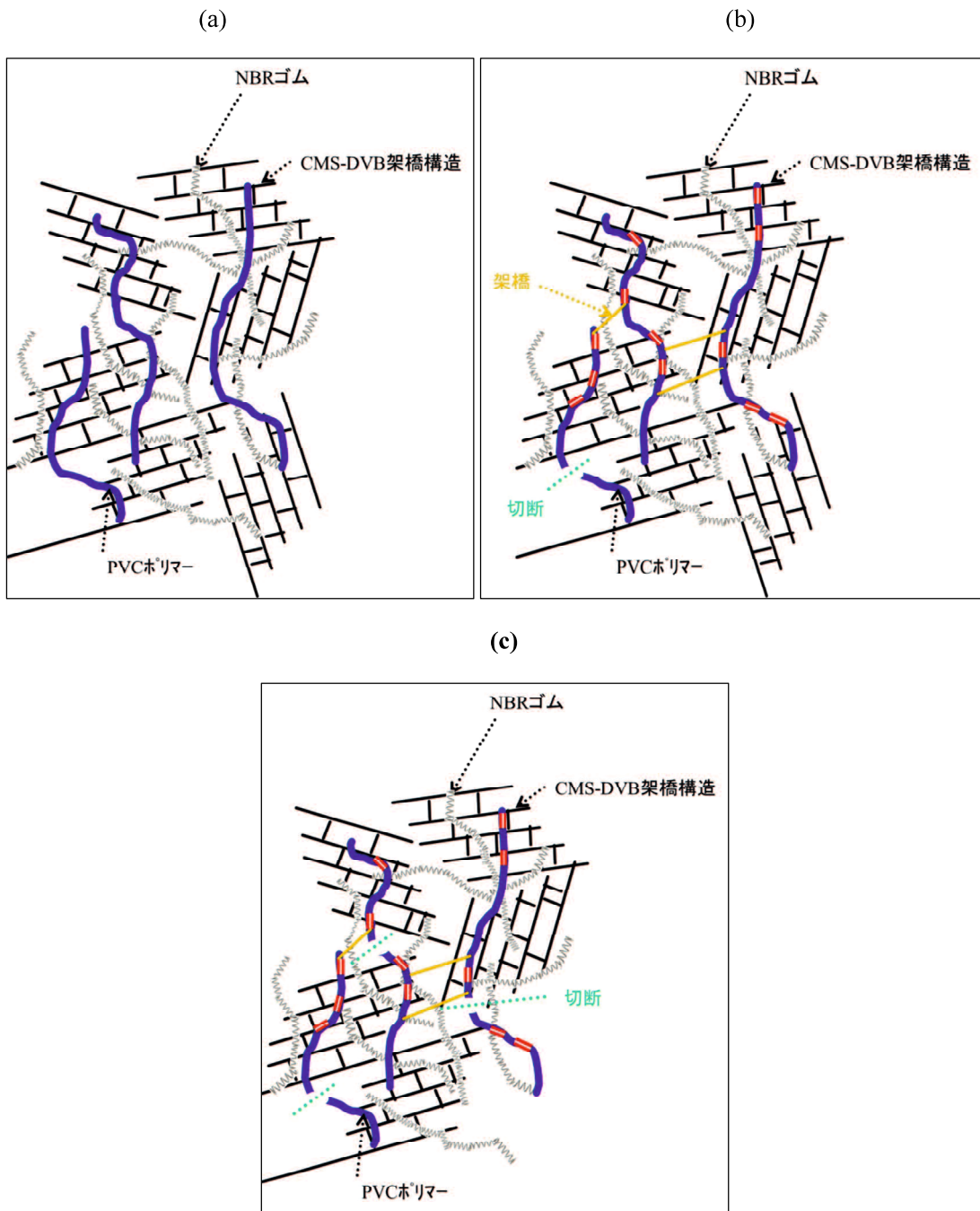


図 6-18 AEM-1 の IPN 構造の変化

(a) 初期状態、(b) アルカリ浸漬で脱塩酸し、生じた二重結合を起点として架橋生成後、  
(c) 主鎖切断が進んだ状態

## 6.5 第6章の結論

基材織布がPVCであるが、バインダーをPVCでなくNBRとした試験膜AEM-1について、温度、水酸化ナトリウム濃度、時間を変えた体系的なアルカリ浸漬実験を行った。得られた試料についてAMXと同じように電気化学的特性、機械的強度特性を評価した。

その結果、可視光吸光度、XRFはAMXの場合と同じ傾向、ヤング率、含水率、電気抵抗もAMXと同じ傾向を示したが、破裂強度、引張最大点歪はAMXの場合と異なり、初期膜よりもわずかに向上せず、すぐに低下した。

この違いについて、AMXでもAEM-1でもIPN構造を持つが、イオン交換樹脂部で絡み合うのがAMXではPVCバインダーなのに対して、AEM-1はNBRゴムバインダーであり、最初から弾性を有しているため、初期膜の段階からガラス状態のAMXと異なり、ゴム状態である。このため、AEM-1は、PVCの脱塩酸反応で新たにゴム特性を得たAMXとは異なる挙動を示したものと考えられる。

## 6.6 第6章の参考文献 References

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 (2019) 85–96.
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 (2018) 133–145.
3. W. Garcia-Vasquez, L. Dammak, C. Larchet, V. Nikonenko, D. Grande, Effects of acid-base cleaning procedure on structure and properties of anion-exchange membranes used in electrodialysis, *J. Membr. Sci.* 507 (2016) 12–23.
4. Helena M. de A. M. M. S. Machado, G. Rodrigues Filho, R. M. N. De Assunc,ãõ, Heline M. Soares, Ana P. Cangani, Daniel A. Cerqueira, Carla da S. Meireles, Chemical Recycling of Poly(vinyl chloride): Application of Partially Dehydrochlorinated Poly(vinyl chloride) for Producing a Chemically Modified Polymer, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 115, 1474–1479 (2010)
5. サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 スペクトロスコーピー営業本部 IR/Raman 営業部 マーケティング部編、FT-IRによるPoly(ethylene-2,6-naphthalene)の結晶化過程の研究  
<http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/M98003-JA.pdf>  
(2020年1月24日、16時40分)

## 6.7 APPENDIX

### 6-A イオン交換容量

図 6-A は、AEM-1 について、浸漬温度、浸漬濃度、時間における正規化イオン交換容量を示した。いずれの条件でも変化はなかった。

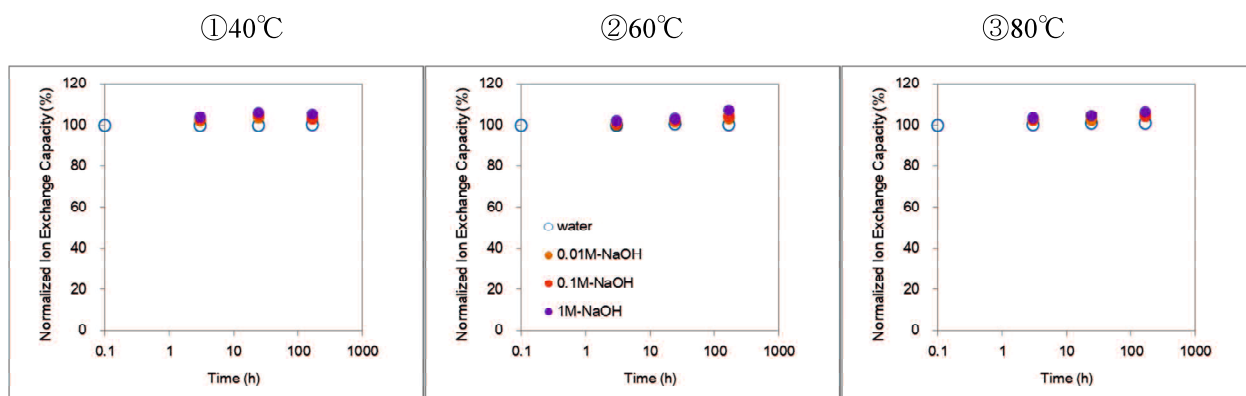


図 6-A 温度、濃度を関数とした正規化イオン交換容量

## 第 7 章 結論

イオン交換膜(IEM)を使用する電気透析(ED)に限らず、工業的プロセスというものは、初期の性能、原単位が優れていることはもちろん好ましいが、長期間にわたって求める品質の製品を安定的に生産できることが特に重要であり、そのためには、メンテナンスが欠かせない。IEM プロセスでは、特にアニオン交換膜(AEM)が処理対象物質やその不純物によって汚染を受けることが多く、電圧が上がる等の問題が生じることが多い。こうした問題の解決のためには、アルカリなどの薬剤で汚染物を分解除去して性能回復を図ることがしばしば行われており、スタックを解砕せずに行う定位置洗浄(CIP)は重要な手段である。しかしながら、現場で実際に運転していた膜の解析から、アルカリ CIP は、特に、基材および/またはバインダーとしてポリ塩化ビニル(PVC)を含有する AEM についてその性能低下を引き起こしていると考えられていた。そして、AEM の性能低下のメカニズムについては、PVC が AEM 中の第 4 級アンモニウム基の存在下、アルカリとの反応によって脱塩酸分解してポリエンを生成する現象が主因であろうという報告がなされていた。

ED プロセスサプライヤーは、メンテナンスを通じて顧客により好ましい運転方法を提案することが求められる。そのためには、スタックの中で何が起きているのか、どうして膜が劣化したのかを知ることがたいへん重要である。しかしながら、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、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理解を深めようと考えた。

また、メンテナンスの現場の最前線では、問題を起こした膜が目の前にある時に、今後もこの膜を使い続けることができるかどうかを判断する必要がある。しかし、そうした判断をするためには、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ことが必要であるが、実験室で評価するには日単位の時間がかかる上に、そもそも破壊検査ゆえ、仮にまだ性能低下が許容範囲と分かったとしても、その膜はもはや使えないという問題があった。

筆者は、この問題解決のためには、劣化のメカニズムに関連した指標を用いる非破壊検査法が必要だと考えた。具体的には、非破壊で評価でき、かつ電気化学的特性、機械強度特性と強い相関を示す他の指標、例えば PVC の脱塩酸によるポリエン生成に伴う色調変化を定量化できる光学的手法を用意し、予め検量線を作成していれば可能となると考えた。

第 2 章および第 3 章で、筆者らは、PVC を基材およびバインダーとして含有する市販の AEM (Neosepta®AMX、Astom Corp.製、日本)を用いて、種々の温度(40、60、80°C)、種々の NaOH 濃度(0M(脱イオン水)、0.01M、0.1M、1M)で、浸漬時間(3 時間、24 時間、168 時間)を変えて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、機械強度特性を評価した。

第 2 章では、まず、浸漬試験で得た 37 通りの試験片の色の変化の観察から始めた。無色透明だった AMX が、黄色、橙色、赤色、紫色、暗紫色と変化し、暗紫色に至るまでの時間は温度が高く、NaOH 濃度が高いほど短くなることが認められた。それらの試験片の電気化学的および機械的特性を評価したところ、温度上昇に伴い、NaOH 濃度上昇に伴い、時間経過に伴い、AMX のヤング率の減少およびそれに伴う含水率の増加、電気抵抗およびプロトン透過阻止率の減少が明らかになった。一方、イオン交換容量は変化しなかった。

それとともに、可視光吸光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、可視光反射率の減少、ATR-FTIR における PVC 由来のピークの減少およびポリエンの増加、また、塩素の Ka 線の蛍光 X 線(XRF)強度の減少が見られた。これらの光学分析から、アルカリによる AMX 中の PVC の脱塩酸およびポリエンの生成を認めた。試験片の光学顕微鏡観察からは、基材部および樹脂部が変色しており、基材、バインダーの

両方にポリエーが生成されたことが示唆された。

そして、実験で得た 37 点の可視光吸光度増加について、諸特性と相関をとったところ、ヤング率減少、含水率増加、電気抵抗減少、プロトン透過阻止率低下が見られた。

なお、40°Cにおいて、標準的な CIP である 0.1M NaOH を 1 h、これを週一回 3 年に相当する 168 h における電気化学的特性は、初期膜に対して電気抵抗で 80%、プロトン透過阻止率で 90%であり、十分に使用に耐えるものであった。

サプライヤーの使用上限推奨温度の 40°Cの場合、可視光吸光度と電気抵抗の間に、相関係数が 0.9 を超える強い相関が得られ、これで検量線を作ることができ、可視光吸光度から電気抵抗を推測できることを示した。

なお、60°C、80°Cにおける試験は、使用上限温度を超えているので加速試験と位置づけて実験したが、アルカリが存在しない水だけでもヤング率の減少を認めた。加速試験として行った実験だったが、結果的に別の現象が交絡することとなった。これは、製膜時に形成された架橋構造体の残留歪みが高温にさらされたことで応力緩和が起こったものと考えた。

第 3 章では、光学的な分析の幅を広げるためにハンドヘルド型の光学装置を使用した。その結果、直接、電気化学的特性、機械強度特性を測定しなくても、可視光反射率やハンドヘルド蛍光 X 線での塩素強度を測定し、それぞれ予め作成した検量線を用いれば、メンテナンスの現場にてきわめて迅速に、かつ非破壊で、電気化学的特性をある程度の信頼性のもとで推測することができることを確認した。これは、メンテナンスの効率化において強力な助けとなる。

第 4 章では、カチオン交換膜 (CEM) の場合を検討した。現場での経験では、アルカリ劣化するのは AEM であり、CEM は劣化しにくいとされていた。AEM に比べて研究自体が少なく、さらに体系的な研究は全く見られなかったため、AMX で行ったと同じ実験を、市販 CEM (Neosepta®CMX、Astom Corp. 製、日本) に対して行った。ただし、AMX での実験で、使用推奨上限温度 40°Cを超えると、アルカリによる劣化以外の減少も交絡することがわかったため、40°Cの場合のみを検討した。

40°Cでは 1M NaOH まで濃度を上げて、168 時間まで浸漬しても、外観上何の変化も見られなかった。ヤング率、含水率、電気抵抗、ヒドロキシルイオン透過阻止率、イオン交換容量に変化は見られなかった。さらに、ATR-FTIR スペクトルも何も変化がなく、また、塩素の Ka 線の蛍光 X 線 (XRF) 強度も変化を認めなかった。

筆者は、「AMX ではアルカリによって劣化が進むのに、CMX では起こらない原因」として、「Donnan 平衡によって、CMX 内の co-ion であるヒドロキシルイオンがほとんど存在できないことによる」と考えた。

そこで、AMX、CMX について NaOH 濃度を 0.01M、0.1M、1M、6M と変えて分配実験を行い、膜中のヒドロキシルイオン濃度を推定した。その結果、ほぼ Donnan 平衡の理論曲線上に実験点が現れ、外液 NaOH 濃度が 0.01M の場合に CMX 膜中のヒドロキシルイオン濃度は、 $3.9 \times 10^{-5} \text{M}$  で AMX の  $10^{-4}$  倍、1M の場合に 0.062M で AMX の 1/60 倍、6M の場合に 2.5M で AMX の 1/1.6 倍であることがわかった。すなわち、理論通り、CMX の膜内濃度は AMX のそれと比べて著しく低いこと、しかしながら、外液濃度が固定イオン濃度に近づくと、CMX と AMX の膜中ヒドロキシルイオン濃度はほぼ compatible であることが分かった。

そこで、40°C、6M NaOH 溶液に 168 時間浸漬したところ、もともと暗黄色だった CMX は橙色に変色した。しかしながら、ヤング率、含水率、電気抵抗、ヒドロキシルイオン透過阻止率、イオン交換容量に顕著な変化は見られなかった。さらに、ATR-FTIR ではポリエーに相当するであろう吸収にわずかな増加を認めたが、塩素の Ka 線の蛍光 X 線強度は変化を認めなかった。すなわち、CMX では 6M でも少なくとも 168 時間までは膜性能に影響を与えるような顕著な化学構造変化が起こっていないことを確認した。このことから Donnan 平衡によって CMX 膜中のヒドロキシルイオン濃度が低いからだけではない別の要因が存在することが示唆された。

そこで、PVC とアルカリの接触による脱塩酸のメカニズムについて、有機化学の反応機構に関する文献を調

査した。その結果、PVCの脱塩酸は、ハロゲン化アルキル化合物のE2機構による脱離反応で説明できることが知られていた。すなわち、PVCで塩素が結合している $\alpha$ 炭素の隣の $\beta$ 炭素に結合している $\beta$ 水素に対して、ヒドロキシリオンが接近して、 $\beta$ 水素を引き抜く。余った電子がC=Cの $\pi$ 結合を生じ、Cl-が脱離する。このとき、PVCのそばに、正の電荷を有する4級アンモニウム基があれば、OH-を吸引するためPVCの脱塩酸を促進する触媒の役割を果たす。一方、負の電荷を有するスルホン酸基があれば、OH-を反発するためPVCの脱塩酸を抑制する。この結果、脱塩酸反応はAMXでは激しく起こり、CMXではほぼ起こらないと考えられる。

CMXでは、光学的特性も電気化学的特性も変化しなかったため、そもそも、非破壊検査による物性変化の推定の必要がなかった。

第5章では、アニオン交換膜(AEM)のアルカリとの接触の機械強度特性への影響を調べた。

過去の報告では、運転中にアルカリ洗浄を行った膜や、ラボでアルカリ浸漬を行った膜の引っ張り強度が低下したという報告が散見されていた。しかし、第2章で得た、体系的にアルカリ浸漬したAMXのMullen破裂強度を測定したところ、興味深いことに初期膜よりも強度が向上している場合が見られた。

0.01Mでは24hにピークがあり、0.1M、1Mは3h以内にピークがあるようで、濃度が高いとピークが早く現れた。0.1M 3hでは実に初期膜の倍近い強度を示した。168h浸漬していても初期よりも破裂強度が向上していた。60°Cでは、0.01Mでも3h以内にピークがあり、1Mではおよそ40hを超えたと初期よりも弱くなった。80°Cでは、0.1M以上では3hですでに初期よりも弱くなりはじめ、0.01Mでも20h未済で初期よりも弱くなった。そして、差は大きくはないものの濃度が高いほど強度が低くなった。

この結果、標準CIP(40°Cで0.1M NaOHを週1回1h)を3年実施した場合に相当する168h浸漬でも初期値より増加しており、問題なく使用できることを確認した。

一方、水に浸漬した場合は、40°Cではほとんど変化がないが、60°Cでは168h、80°Cでは24hで強度が上がり、80°C168hではさらに倍近い破裂強度になった。

引き続き引張試験を行ったところ、アルカリとの接触時間に伴い、引張最大点応力は単調に低下してゆくのに対して、引張最大点歪はいったん向上する、すなわち、伸びやすくなってから、低下してゆくことがわかった。

アルカリ浸漬試験を行った膜をTHFでソックスレー抽出し、NMR、GPC分析を行ったところ、ポリエンの生成、主鎖の切断が示唆された。また抽出残渣の引張試験から架橋が生じていることも示唆された。

再度、PVCとアルカリの接触による脱塩酸のメカニズムについて、有機化学の反応機構に関する文献を参考に検討した。その結果、E2機構で二重結合が生じる際、そばに二重結合があると、架橋が生じることがわかった。また、ハロゲン化アルキルとOH-の系では、主にE2機構でハロゲン脱離が起こるが、並行してSN2機構でハロゲン部をOHが置換する反応が生じる。OHの置換が進んだ状態で、OH-によってOH基が酸化されるとC=O基が生じるとともに主鎖が切れる逆アルドール反応が起こっている。以上の説明で、化学構造分析で得られた情報は矛盾なく説明できた。

こうした化学構造変化の情報から物性の変化を説明できるモデルを考えた。すなわち、クロルメチルスチレン-ジビニルベンゼン共重合体という非常に高架橋の構造に、基材織布およびバインダーであるPVCが絡みあうAMXのIPN構造は、PVCのTgが87°Cであることから初期膜ではガラス状態にある。したがって、SSカーブは高強度、低伸度、高ヤング率を示す。アルカリとの接触によって、E2機構でPVCが脱塩酸分解して二重結合が生じ、架橋が進むことによって、絡み合いが増え、ガラス状態からゴム状態となる。SN2機構で主鎖の切断も起こるのでSSカーブは強度が下がり、伸度が上がり、ヤング率が下がる。さらに、アルカリとの接触が続くと、架橋が起こりにくくなり、相対的に主鎖切断が増えるため、SSカーブの強度、伸度が低下する。

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た。ハンドヘルドXRFを用いることによって、解砕した現場にてオンサイトで、しかも非破壊で、強度に関する推定ができることを示し、効率的なメンテナンスにきわめて有効なツールを得たと考える。

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、また引張最大点伸度、SSカーブ下面積は向上しなかった。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はゴム故、AMXのようにガラス状態になることなく、初期膜の段階から弾性を有し、基材中のPVCが同じように変化しても、影響が表れにくいものと考えられる。

表7-1に各章で取り扱った膜種と課題、結果をまとめた。また、検討結果を図7-1に検討概念図としてまとめた。

表7-1 本論文の構成(数字は「章」)

	銘柄	基材	バインダー	電気特性		機械特性		要旨
				影響	推定	影響	推定	
Anion	AMX	PVC	PVC	2	2 3	5	5	PVCの脱塩酸分解でポリエン生成変色をVIS、XRFで定量化、変色は電気特性、機械特性と相関しXRFで非破壊推定が可能。機械強度向上あり。
	AEM-1		NBR	6	—	6	—	AMXと電気特性の傾向は同じしかし、機械強度向上なしバインダーの違いの効果と推定
Cation	CMX		PVC	4	—	—	—	カチオン膜は膜内OH濃度が上がりにくい上に、4級アンモニウム基がなく、スルホン酸基があるのでPVC分解進みにくく、物性変化なし。

**PVCとアルカリの反応メカニズム:**

主にE2機構が起こり、ポリエン生成とともに架橋が生じる。  
 並行してSN2機構が起こり、逆アルドール反応で主鎖が切断される。



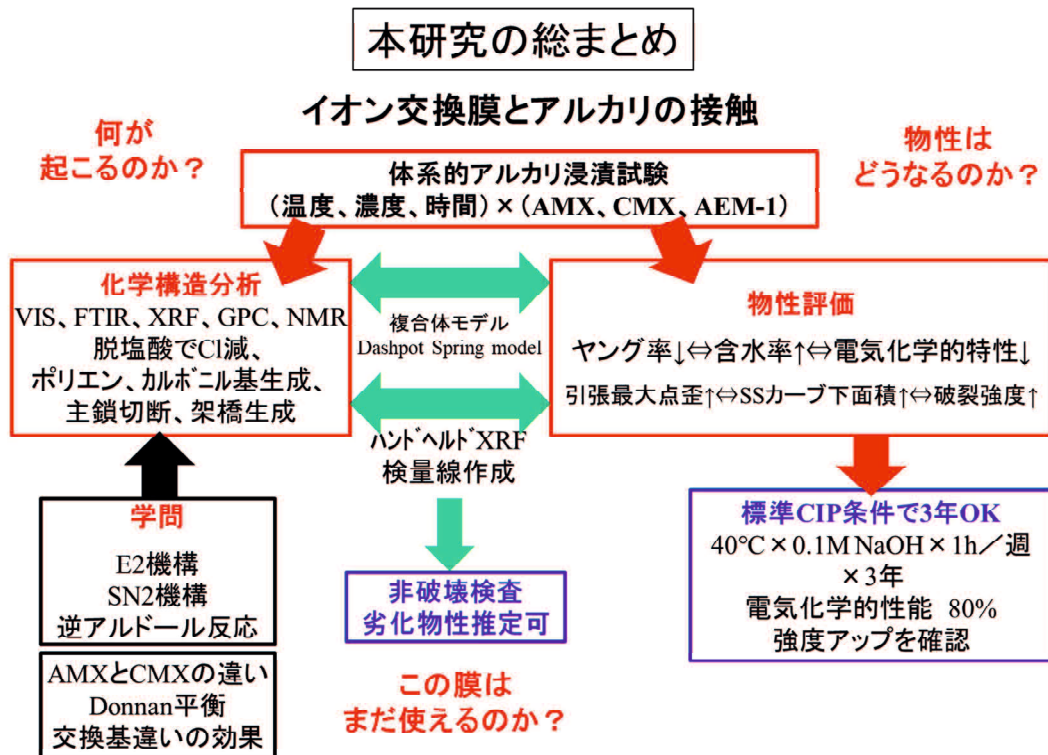


図 7-1 検討概念図

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、アルカリとの接触による化学構造変化、物性変化のメカニズムについて理解を深めるとともに、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ものである。

以上



## 謝辞

この博士論文の結びにあたり、まず最初に、3年間、温かく、辛抱強く、導いてくださいました山口大学 教授 比嘉充先生に深く感謝申し上げます。

JMS や Membranes に投稿する文献を作成するにあたり、文献調査、ソックスレー試験、考察、翻訳など様々な局面で、山口大学 安川政宏先生、垣花百合子先生、九州大学 谷口育雄先生、また AEM-1 浸漬実験と分配係数測定にあたり、匠伸也君にはたいへん助けていただきました。また、塩ビの脱塩酸分解については、山口大学 教授 上村明男先生のご指導を賜りました。感謝申し上げます。

博士課程での研究において、株式会社アストムから出張旅費について費用負担をいただいただけでなく、業務への配慮、研究へのさまざまな支援をいただきました。大越時夫前社長、柳裕之社長、下枝正幸経営管理部 長、木下真希主任はじめ社員の方々に感謝申し上げます。

最後に、博士課程進学を応援してくれた妻、長男家族、次男家族に感謝します。

2020年3月

土井正一

