

スチレン-ブタジエン共重合体とイオン交換樹脂 より半均質イオン交換膜の製造研究

小坂 勇次郎
清水 明彦

Preparation of Semi-Homogeneous Ion Exchange Membranes from Styrene-Butadiene Copolymer and Pulverized Ion Exchange Resins

Yujiro Kosaka
Akihiko Shimizu

A high permselective semi-homogeneous cation exchange membrane was prepared by mixing pulverized cation exchange resin with styrene-butadiene copolymer, and then sulfonating it with concd. sulfuric acid. The contents of resin powder, concentration of sulfuric acid and duration of sulfonation were investigated.

Further, a semi-homogeneous anion exchange membrane was prepared also by mixing pulverized anion exchange resin with previously chloromethylated copolymer described above and then aminating it. Catalysts of chloromethylation, reaction duration, and content of resin etc. were also investigated.

1. まえがき

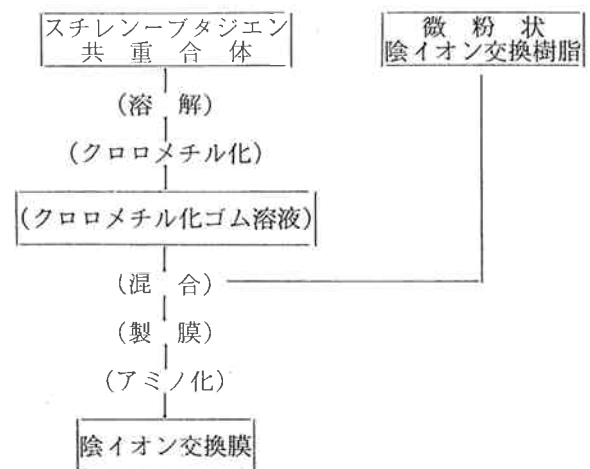
イオン交換膜には大別して微粉状イオン交換樹脂を造膜性高分子物質と混合して膜状に成型した不均質イオン交換膜と、イオン交換性の樹脂自体を膜状に作成した均一質イオン交換膜とがある¹⁾。

前者に属する膜は一般にその製造方法が簡単であり、性能もかなりすぐれているが、結合剤として絶縁性物質を使用するので、高度のイオン選択透過性をもたせるためには、その電気抵抗が過大となる。

著者らは工業の見地から、不均質膜の製造の容易な点を利用し、その欠陥を除去することを目的とし、結合剤にイオン交換性を賦与せしめ、すぐれた性能の膜を製造しようとして本研究を行った。

比較的スチレン含有量の少ないスチレン-ブタジエン共重合体を結合剤とし、不均一膜を作成し、これを濃硫酸によって処理することにより、実用的に高性能で、かつ機械的にも良好な性質をもつ陽イオン交換膜を製造しうることをたしかめた。

また次のような工程で陰イオン交換膜を作成するにあたり、上述の共重合体溶液のクロロメチル化、および膜の製造について検討し、良好な性能の陰イオン交換膜を製造しうることもたしかめた。



以上の研究はいずれも製膜操作を容易にするため、浸漬法によることを必要条件として検討したものである。

以下その検討の結果について述べる。

2. 半均質陽イオン交換膜の製造研究

〔1〕 試料および実験方法

(1) 試料およびその性質

1) 陽イオン交換樹脂

Amberlite XE-69 (Amberlite IR-120 の粉末)

粒度分布	200mesh on	1.2%
	325mesh on	30.0%
	325mesh pass	68.8%
水分	2.5%	
活性基	-SO ₃ H	
型	Na-型	

2) 結合剤 スチレン-ブタジエン系合成ゴム
ASRC-1503 (American Synthetic Rubber Corp. 製)

結合スチレン	22.5%~24.5% (平均23.0%)
揮発分	0.50%
全灰分	0.25%
水可溶灰分	0.15%
脂肪酸	4.8~7.0%
遊離石鹼分	0.25%

3) 溶剤

ビニレックスクリヤー#4500 (日本ペイント製)

蒸溜試験の結果、次のとおりである。

105°C以下	1.71%
106~110°C	62.25%
110~114°C	33.37%
114~120°C	2.49%
120°C以上	0.21%

4) 補強材 サラン網 (旭化成製)

360デニール 50mesh

(2) 実験方法

1) 膜の製造 結合剤を溶剤に溶解し、25%溶液とし、あらかじめ乾燥した微粉状陽イオン交換樹脂の一定量を加え、さらに溶剤を加えて粘度を300~500 c.p. に調整し、この泥状粘稠液にサラン網を浸せきし、十分網に飽充させ、ガラス棒の間を通して引き揚げることによって余分に飽充されている粘稠液をしぼり取る。膜を乾燥ワクに固定し、2~3hr乾燥する。この浸せき、乾燥工程を3回くりかえす。かくして製造された膜を7cm平方に切断し試料膜とする。

2) 膜の硫酸処理 試料膜を濃硫酸中に浸せきし一定時間処理したのち、80, 50, 20%硫酸にこの順に15分ずつ浸し、水洗したのち 1N NaOH 中に入れて中和し、Na-型とし、ふたたび水洗したのち、0.5N NaCl 中に保存し、諸測定に供した。

3) 膜の電気抵抗の測定 0.5N NaCl 溶液中で20°Cで測定した。測定は2室型ガラス製測定セルの間に膜をはさみ、1000c/s 交流ブリッジを使用し行った。

4) 膜の静的輸率の測定 2室型測定セルの間に膜をはさみ、飽和塩化カリ甘汞電極と飽和塩化カリ寒天橋を組合わせ、0.5N および 2.5N の食塩溶液を両室に流しつつ、膜電位を測定し、(1)式により、膜の静的輸率を求めた。測定は20°Cで行った。

$$t = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E_{\text{obs}}}{E_{\text{th}}} \right) \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$E_{\text{th}} = \frac{RT}{F} \ln (a_1/a_2)$$

a₁, a₂: それぞれ2.5N および0.5N NaCl の平均活量

t: 膜の Na⁺ の静的輸率

E_{obs}: 測定された膜電位 (mV)

5) 自然透水量の測定 不均質または平均質膜はその構造上、多孔質のものできやすい。これを検討するために、次の方法によって自然透水量を求めた。

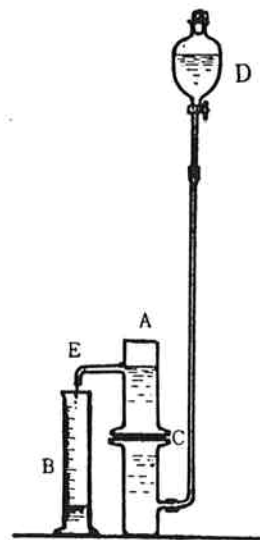


図 1

第1図に示すようなセルAに膜Cをはさみ0.5N食塩水を水柱換算95cmの圧でセルの一方におし込み、膜Cを滲出してEより滴下する液量より求めた。自然透水量は、単位面積当たり単位時間の流出液量で示した。また更に普遍的に表わすため(2)式より自然透過率を求めた。

なお食塩水の水圧は実際に工業的に実施する場合の膜の下部に加えられる圧を標準にして定めた。

$$K = \frac{V \cdot N \cdot \eta}{S \cdot H \cdot T} \quad \dots\dots\dots(2)$$

K: 自然透過率, V: 流出液量 (c.c)

N: 膜の厚さ (cm), η: 0.5N食塩水の粘度 (c.p)

S: 有効膜面積 (dm²), T: 時間 (hr.)

H: 水柱で示した食塩水の圧 (cm)

測定は20°Cで行った。

〔2〕実験結果および考察

(1) 最適結合剤量について、第2図は98%硫酸で20°C、硫酸処理を行つた場合の膜の静的輸率と結合剤量の関係を示したものである。膜はいずれも結合剤量の増加に伴い静的輸率が增大するが、未硫酸処理膜では70%付近、硫酸処理膜は50%付近に極大があり、それ以上では減少する。

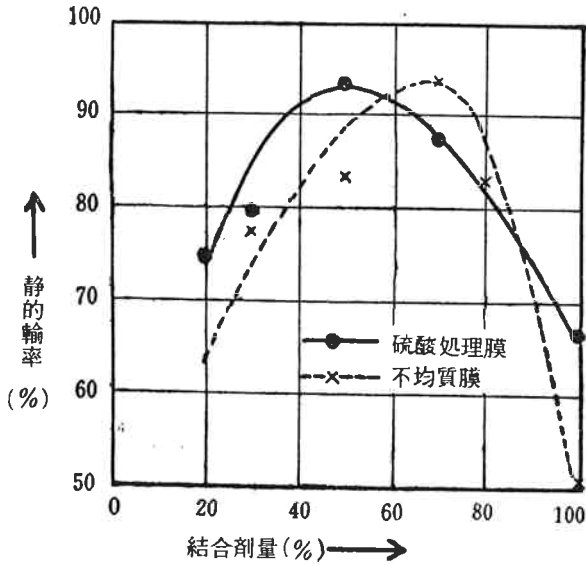


図 2

第3図は同様に処理した膜の結合剤量と電気抵抗の関係である。この場合は硫酸処理を行わないものは結合剤量50%以上になると、急激に電気抵抗が上昇する。これらの現象は結合剤量の少ない場合にはイオン交換樹脂粒子相互の間に、結合剤不足による多くの空隙が存在し、膜が多孔性になり、静的輸率、電気抵抗ともに小さくなるものと考えられる。結合剤が50%を

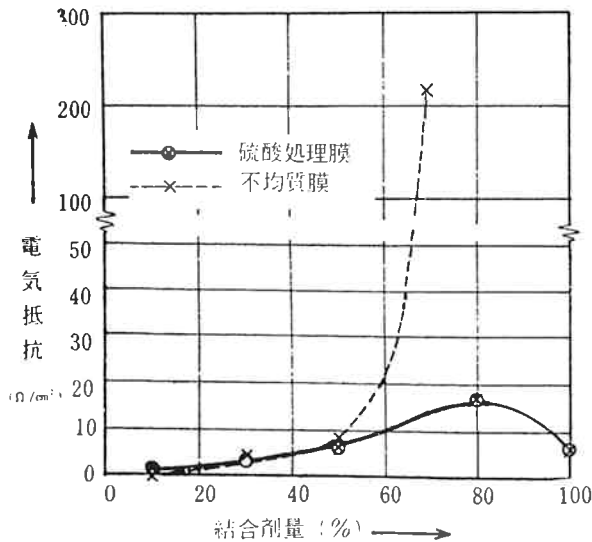


図 3

越えると膜が密になり硫酸処理膜でもやや抵抗の増大がみられる。このため輸率も増大するが、未処理膜の輸率が70%結合剤以上で減少する原因は活性基の濃度が膜全体として減少することによるものと考えられる。硫酸処理を行った膜は活性基濃度もかなり高いので50%結合剤までは輸率が増大するが、結合剤に交換活性基が入るので膨潤性を増し、微小な亀裂が生じるものと考えられる。そのため結合剤量が80%を超え

ると電気抵抗も低下する傾向を示す。このことは第1表および第4図の自然透水量または自然透過率からも推定しうる。

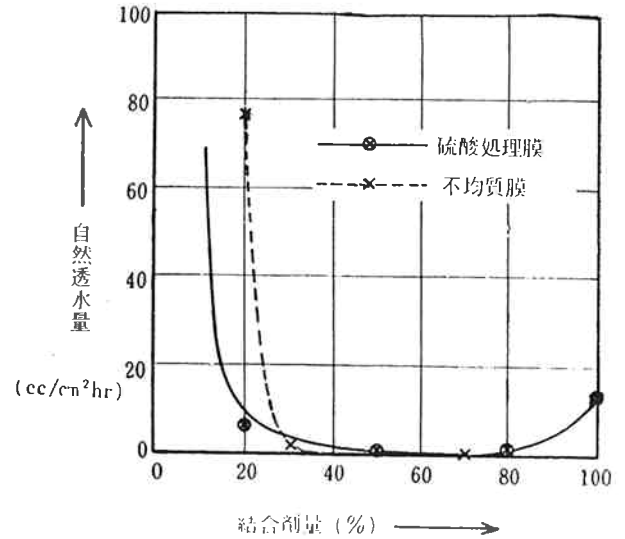


図 4

表 1 結合剤含有量と自然透過率

結合剤量 (%)	硫酸処理の有無	膜厚(mm)	自然透過率
10	処 理	—	—
10	未 処 理	0.76	47.6
20	処 理	0.59	7.1
20	未 処 理	0.52	78.0
30	処 理	0.54	0.14
30	未 処 理	0.59	2.0
50	処 理	0.39	0.0041
50	未 処 理	0.33	0.0034
70	処 理	0.37	0.0035
70	未 処 理	0.34	0.0034
80	処 理	0.34	0.45
80	未 処 理	0.33	0.0016
100	処 理	0.33	13.0
100	未 処 理	0.33	0.0011

以上の結果から結合剤はイオン交換樹脂と1:1に混合し、硫酸処理を行うのが良好である。

(2) 硫酸処理について 第5図は結合剤50%を含む膜を20°Cで98.36%の硫酸により処理した場合の処理時間についてしらべた結果である。

スルホン化度は結合剤中のベンゼン核にすべて1ケずつのスルホン基が結合したと仮定したときの推定交換容量に対する実測スルホン化量の百分率を以て示したものである。

硫酸処理の時間が長くなるほどスルホン化は進行し、電気抵抗は低下するが静的輸率は1.5時間付近に

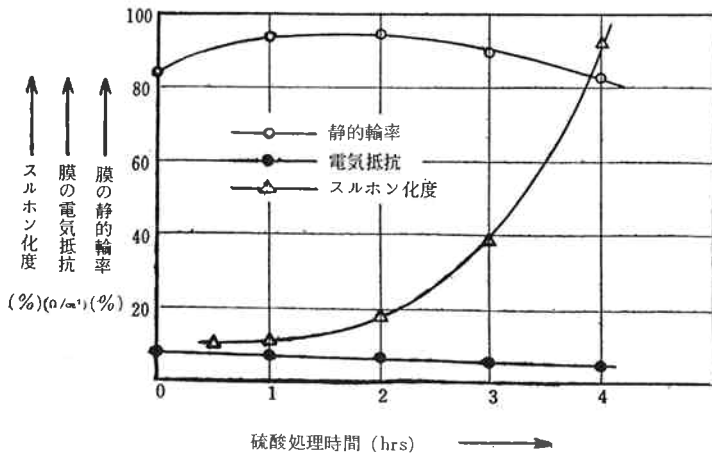


図 5

極大がある。長時間の処理によって静的輸率が減少するのは前項に述べたように結合剤のスルホン化の進行に架橋の生成が伴わず長時間の処理では架橋構造が相対的に少なくなるため、膨潤による微小亀裂の生成に基づくものと考えられる。

第6図は上記の膜母体を20°Cで1hr 硫酸処理した場合の硫酸濃度の影響を示すものである。

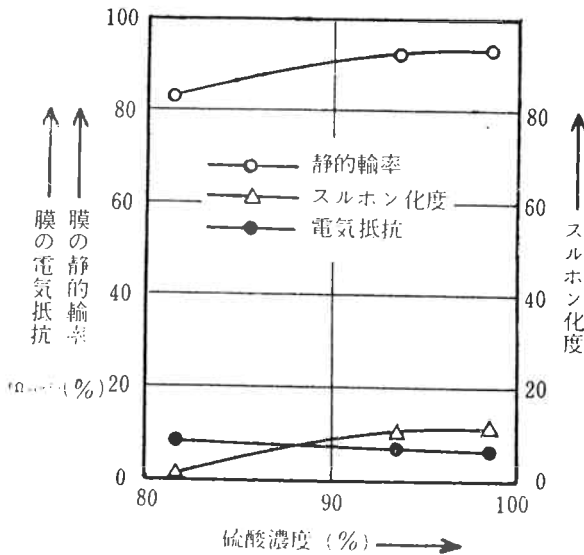


図 6

硫酸濃度の高いほど性能がすぐれているが、実用的見地からは95%以上の硫酸で1~1.5hrs 処理することにより良好な性質の膜を製造しうるものと考えられる。

3. 半均質陰イオン交換膜の製造研究

〔1〕 試料およびその性質

(1) 陰イオン交換樹脂 Amberlite XE-119 (Amberlite IRA-400 の粉末)

粒度分布	200mesh on	0%
	325mesh on	43.8%

325mesh pass 56.5%
水分 3%
交換容量 2.65~2.83meq./g dry
活性基 第4級アンモニウム塩基型
CI-型

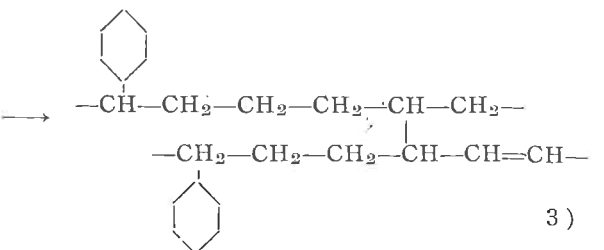
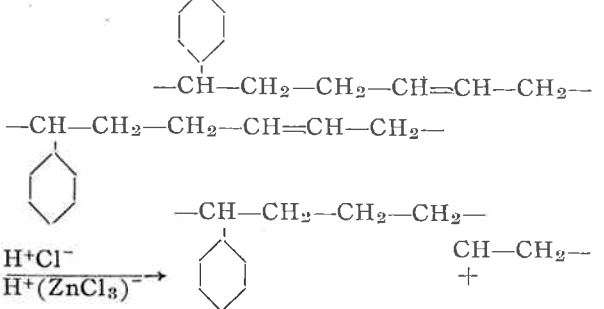
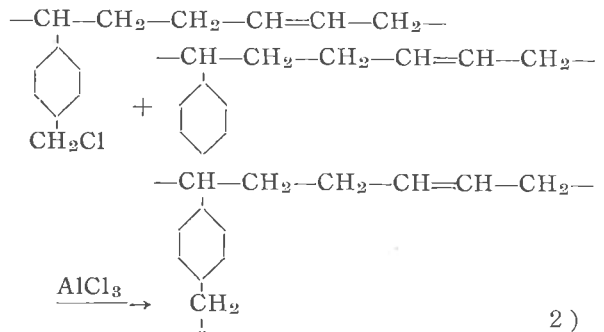
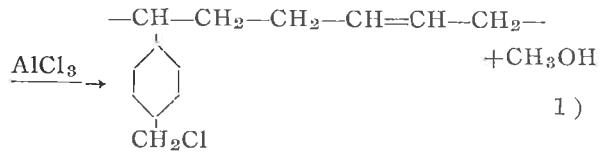
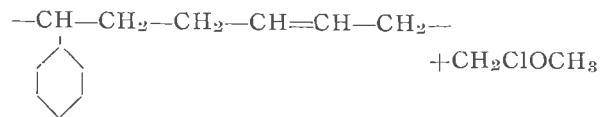
(2) 結合剤および補強材前節陽イオン交換膜に使用のものと同等のもの。

(3) 溶剤ジクロロエタンおよび工業用2号揮発油を使用した。

〔2〕 反応の概説と実験方法

(1) スチレン-ブタジエン共重合体溶液のクロルメチル化 ベンゼン核のクロルメチル化はフリーデルクラフト系の触媒を用い、

クロルメチルエーテルによって容易に行うが、スチレン-ブタジエン系合成ゴム溶液をクロルメチル化するには次のような反応が起るものと予想される。



上記の2)および3)の反応は高分子鎖に架橋を与えるので、反応中にゲル化をおこす原因となる。本研究では可溶性のクロルメチル化ゴムを得ることが必要であり、できるだけこれらの架橋反応を回避したい。このためには触媒を使用しないで反応させるか、あるいは比較的活性の弱い触媒を使用するか、または反応中に HCl を吹込み反応(2)を防止することも効果があるものと考えられる。

無触媒でクロルメチル化を行う例は^{2)~7)}多く報告されており、いずれも長時間を要し、収率も20~40%程度であることが知られている。

著者らは副反応を抑制しつつクロルメチル化を行うために、触媒および反応条件について検討を行った。

ASRC-1503 の13%揮発油溶液55gを200c.c. 4ロフラスコに入れ、一定温度でかくはんしつつ、10gのクロルメチルエーテルに一定量の触媒を溶解した溶液を加え、一定時間毎に反応液0.5gずつを取り出して分析した。

取り出したサンプルを、あらかじめ調製した重量既知の乾燥ろ紙片に塗布し、100°C、3hrs. 乾燥した後、精秤し、燃焼法によって総塩素含有量を求め、触媒として入っている塩素量を減ずることにより、クロルメチル化ゴムの塩素含有量を求めた。ASRC-1503のベンゼン核のすべてにクロルメチル基が結合したときの塩素含有量に対する実際に求められた塩素含有量の比を以て反応進行率とした。

(2) 膜の製造および膜のアミノ化

クロルメチル化ゴムの溶液に乾燥した微粉状陰イオン樹脂を混合し、陽イオン交換膜と同様に膜を作成し、常温で溶剤および未反応クロルメチルエーテルを蒸発させた後、10cm 平方に切断してアミノ化に供した。

膜は下記の4種の単独または混合アミンのエタノール溶液中で室温で24hrs. アミノ化し、水洗したのち、0.5N, NaCl 溶液中に1週間浸セキして、性能の測定を行った。

表2 アミノ化液の組成

	エチレンジアミン	30%トリメチルアミン水溶液	トリエチルアミン
No. 1	25 g	—	—
No. 2	8.3 g	55.6 g	—
No. 3	—	55.6 g	—
No. 4	8.3 g	—	16.7 g

性能の測定は前節陽イオン交換膜と同様に行った。

[3] 実験結果および考察

第3表は本研究の目的に適する触媒を決めるために、クロルメチル化を27°Cで行った結果である。

表3 クロルメチル化触媒の検討

実験 No.	触媒	触媒量 %	塩酸ガス	反応時間 hrs.	反応進行率 %	備考
1	無	—	—	22	1.8	
2	無	—	吹込	7	29.5	
3	無	—	—	7	12.0	反応温度 58~62°C
4	ZnCl ₂	0.80	—	7	40.4	反応温度 0°C
5	7	7	吹込	7	65.1	瞬間ゲル化
6	7	7	—	21	7.1	
7	7	3.35	—	7	49.5	
8	7	4.43	—	—	—	約20hrs 後ゲル化
9	FeCl ₃	0.31	—	20	17.0	約12hrs 後ゲル化
10	7	1.01	—	20	25.3	約1 hrs 後ゲル化
11	AlCl ₃	1.26	—	70	19.5	
12	7	5.32	—	7	52.2	
13	7	7.45	—	—	—	約3 hrs 後ゲル化
14	SnCl ₄	4.30	—	20	86.0	
15	7	8.90	—	7	87.0	約20hrs 後ゲル化
16	7	11.65	—	7	72.3	約18hrs 後ゲル化
17	TiCl ₄	3.23	—	7	32.2	
18	7	7.17	—	7	34.5	
19	7	10.45	—	7	37.0	
20	7	7	—	48	86.8	
21	7	20.70	—	20	50.0	
22	CaCl ₂	10.60	—	72	15.8	
23	CH ₃ COOH	14.00	—	22	14.5	

反応の進行は塩化水素を吹込んだ場合は速いようであるが、ゲル化の防止には効果が認められない。このことはゲル化が、生成したクロルメチル基のみによるものでなくH⁺による炭素原子間のイオン反応によるものもかなり大きい要因であると推定される。

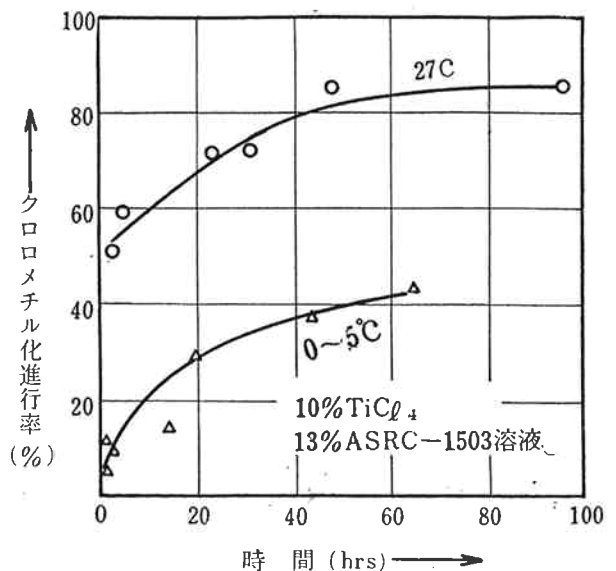


図7

本研究の目的には触媒は TiCl_4 または SnCl_4 のような比較的活性の小さいものを用いるかまたは無触媒で塩化水素を吹込みながら反応させるのがよいと考えられる。

以上の結果にもとづいて、以下 TiCl_4 を10%添加してクロルメチル化を行い、反応時間、反応温度等の影響をしらべた。結果は第5図に示されている。この結果によれば反応の進行は常温付近でも十分満足しうるものであつた。

これらの結果より、 TiCl_4 触媒で27°C, 20および48hrs.クロルメチル化した合成ゴム溶液を用い、さきにも述べた方法で膜を作成し、アミノ化について検討した。その結果を第4表に示した。

表 4

試料 No.	XE-119 混合量 (wt%)	クロルメチル基 meq./g 膜	アミン	膜厚 mm	電気抵抗 Ω/cm^2	静的輪率 (%)
1	70	1.18	No. 2	0.32	3~4	88.4
2	70	—	—	0.33	100	72.8
3	50	0.42	No. 1	0.40	247	83.6
4	〃	〃	No. 1	0.41	4126	63.9
5	〃	〃	No. 2	0.40	119	83.7
6	〃	〃	No. 2	0.40	3200	58.8
7	〃	〃	No. 3	0.42	219	82.9
8	〃	〃	No. 3	0.41	3212	56.5
9	〃	〃	No. 4	0.40	409	85.0
10	〃	〃	No. 4	0.40	4182	65.0
11	80	—	—	0.79	9~10	81.7

電気抵抗および輪率はいずれも28°Cにおける測定より求めた。

第4表のNo. 2およびNo. 11は混合不均質膜である。

No. 1を除いてはいずれもこの不均質膜より性能が劣る。特に電気抵抗が著しく高い。これはクロルメチル化ゴムが製膜中に空気中の水分によつてかなり加水分解を受け、その上溶剤の蒸発に伴つて触媒濃度が高くなり架橋反応も進行し、膜が密な構造になるため

であろうと考えられる。

No. 1のようにクロルメチル化度の大きく、かつ混合する陰イオン交換樹脂の多い場合には上記のような現象による影響が少なく、性能のすぐれた膜が得られるものと考えられる。

4. むすび

[1] スチレン-ブタジエン共重合体を結合剤として微粉状陽イオン交換樹脂との混合不均質膜を作成し、硫酸処理を行い、高性能の平均質陽イオン交換膜を製造しうることをたしかめた。特に結合剤50%の不均質膜を常温で98%硫酸により、1~2 hr 処理することにより高性能の膜がえられた。

[2] また上記共重合体を溶液状でクロルメチル化し、反応液と微粉状陰イオン交換樹脂との不均質膜を作成し、アミン溶液中でアミノ化する方法について検討して行った。その結果クロルメチル化触媒としては TiCl_4 が最もこの目的に適當で、室温で40時間クロルメチル化した反応物と微粉状陰イオン交換樹脂70%を含む混合膜を作成し、この膜をトリメチルアミンをエチレンジアミンの混合液中で24時間アミノ化することにより高性能の陰イオン交換膜を製造しうることをたしかめた。

文 献

- 1) 桑田, 吉川: 特公, 昭32-4590 等多数
- 2) 石井, 山下: 工化, 56, 284 (1953)
- 3) 宍戸: 特公, 昭25-3719
- 4) H. D. Hartongh: Ind. Eng. Chem. 42, 903 (1950)
- 5) L. A. Mikesha, A. R. Kittlesen: U.S.P. 2,530,339 (1950)
- 6) R. C. Fuson, C. H. McKeever: J. Am. Chem. Soc., 62, 784 (1940)
- 7) G. Darsen, Levy: Compt. rend. 208, 818 (1939)