一般報文

(平成7年9月19日受理)

低温プラズマ重合によるアクリル酸及び
フッ素系スルホン酸荷電膜の合成と輸送特性静岡大学工学部 須藤 雅夫・布施 友紀
高須 大輔・多久和克哉Transport Properties of Acrylic Acid or Fluorosulfonate Charged-Membranes
Prepared by Low Temperature Plasma Polymerization

Masao Sudoh, Tomonori Fuse, Daisuke Takasu, and Katsuya Takuwa

Department of Chemical Engineering and Materials Science, Shizuoka University, Hamamatsu, 432 Japan

Abstract: Membranes having acrylic acid or sulfonate fixed charges were prepared by plasma polymerization. Acrylic acid-grafted membranes were prepared by gas phase polymerization in a plasma reactor with outer electrodes and a conjugate liquid vessel, followed by post-polymerization in the liquid phase on the microporous film of polypropylene (CG) or polyethylene (HP) as a base film. Fluorosulfonate charged-membranes were prepared by gas phase polymerization of both surfaces of the base film in a bell-jar type plasma reactor with inner electrodes, using trifluoromethane sulfonate and hexafluoropropylene. The effects of the operational conditions of plasma pressure, the RF power and the polymerization period, on the properties of a charged-membrane, grafting degree, the ion-exchange capacity, the membrane conductivity and the cation transference number, were examined experimentally. Acrylic acid-grafted membranes had high water content, and showed the high membrane conductivity. The transference number of cations of the membrane grafted on the CG film was higher than that of the membrane on the HP film. Fluorosulfonate-grafted membranes showed the resistivity lower than that of Nafion-117 membrane, and had the ion-exchange capacity competitive to that of Nafion and the high transference number of cations.

(Received September 19, 1995)

1. 緒 言

プロトン交換膜として、一般に市販されている Nafion-117 膜や Dow 膜は、共にフッ素系高分子骨格のために、優れた熱的・化学的安定性を示す。しかし、これらは非架橋構造の線状ポリマーからなっており、溶液化が起こるために交換基密度が高められず、交換容量はあまり良くない。著者らは、炭化水素系イオン交換膜の熱合成法としてペースト法を実験し、陽イオン交換膜の膜内構造モデル[1]を提案し、陰イオン交換膜のアルカリ耐性と低抵抗膜の製膜条件を議論した[2]。しかし、フッ素系膜の熱重合は容易ではない。そこで、低温プラズマ法に着目した。低温プラズマ重合は、通常重合反応（付加重合、縮重合等）とは、以下の点で異なっている[3]；1. 気相、液相製膜法である為、比較的複雑な形状の基材にも製膜できる。2. ほとんど全ての有機物が

ら重合物を作製できる。3. 重合物は、高度に架橋しており、熱的、化学的に安定している。4. ビンホールフリーの薄膜が作製できる。これらの特長を生かせば、プラズマ重合法は、優れたプロトン交換膜の作製法になり得る。しかし、プラズマ重合では、化学構造の制御が難しく、モノマーの官能基等を分解することなしに導入することは困難である。

Karakelle と Zdrahara [4] は、ベルジャー型内部電極反応器を用いて、アクリル酸のセルガード2500へのプラズマ重合を行った。また、Hirotsu [5] は、プラズマグラフト重合は、気相では反応が遅いと指摘し、プラズマ処理、グラフト率が減圧下で行える溶液結合型外部電極反応器を用いて、アクリル酸、アクリルアミドのセルガード2400へのプラズマグラフト重合を行った。Yokoyama ら [6] は、Hirotsu と同様の装置を用いて、基材（ジュラガード2400）の片面を Sealon Film にマスキングし、N

Fig. 1 Schematic diagram of tubular-type plasma reactor with outer electrodes.

(2-methacryloyloxyethyl)-*N,N,N*-trimethylammonium chloride (QDM)をグラフトさせ、複極性膜の製膜を試みた。また、Yamaguchiら〔7〕は、基材に高密度ポリエチレン多孔質膜 (HDPE)、モノマーとしてメチルアクリレート、モノマー溶媒としては、水、エタノール及びトルエンを用いた。これより、溶媒を水とした場合に、重合速度が大きな値を示すと報告している。InagakiとOh-ishi〔8〕は、ベルジャー型重合装置を用いて、モノマーにはトリメチルシリルジメチルアミンや、ビスジメチルアミノメチルビニルシランを用いた。その結果、2つのモノマーは、プラズマ重合によって含有率は異なるが、共にアミド基を含む重合体を形成した。また、これを加水分解することで、カルボキシル基を持つ膜を生成することができたと述べている。スルホン酸基を有するプラズマ重合膜の作製〔9〕については、モノマーに、メタン、エチレン、アセチレンと二酸化硫黄を用いた。これより、硫黄は、チオ基の形で多く含まれ、他にスルホン酸基と亜硫酸基の形で取り込まれ、酸素は、ヒドロキシル基またはカルボニル基で取り込まれることがわかった。フッ素系イオン交換膜の作成では、ベルジャー型重合装置を用いて、基材に多孔質ポリプロピレン、モノマーには、1,3-ブタジエンとベンゼンスルホン酸メチルとの混合蒸気や、ベンゼンスルホンフルオリドを用いた。これより、重合膜のイオン伝導度は低くなったが、膜厚が薄いために、実効抵抗は低くなった。また、カリウムイオンの輸率は、0.99を示し、良好なカチオン選択性を示していると報告している〔10〕。また、モノマーにトリフルオロクロロエチレンと、トリフルオロメタンスルホン酸との混合蒸気を用いて重合を行った。これから、スルホン酸基の固定が確認され、同時に、様々な炭素の結合状態があることを報告している。トリフルオロメタンスル

Table 1 Experimental Conditions for Plasma Polymerization

Run No.	Power [W]	Pressure [Torr]	Grafting time [min]
CGA-1	10	0.013	60
CGA-2	10	0.013	120
CGA-3	10	0.013	180
HPA-1	10	0.013	60
HPA-2	10	0.013	120
HPA-3	10	0.013	180
CGS-1	15	0.4	10
CGS-2	15	0.5	10
CGS-3	15	0.6	10
CGS-4	15	0.7	10
CGS-5	8	0.5	10
CGS-6	10	0.5	10
CGS-7	20	0.5	10

フォン酸とヘキサプロピレンのプラズマ重合膜のESCAスペクトル、FT-IR分析から10W以下の印加条件でスルホン酸基が膜に固定される事、プラズマ重合膜が高度に架橋した構造である事を報告している〔11, 12, 13〕。

本研究では、まず、アクリル酸のポリプロピレンポリエチレン微多孔膜へのプラズマグラフト重合を行い、その膜物性を評価し、製膜条件と、膜物性の関係及び、基材としての条件を明らかにした。さらに、プラズマ重合を用いて、フッ素系プロトン交換膜を製膜し、イオン交換膜としての性質と、重合条件の及ぼす影響について検討し、両方法によるプロトン交換膜の輸送特性をNa-ion膜と比較する。

2. 実験装置及び方法

2.1 アクリル酸プラズマ重合膜の作成

Hirotsu〔5〕の方法に習ったプラズマ重合実験装置を図1に示す。重合モノマーに5%のアクリル酸水溶液を用い、基材をセルガード2400（セラニーズ、ポリプロピレン微多孔性フィルム、膜厚25μm：以下CG）、及びハイボア1100A（旭化成㈱、ポリエチレン微多孔性フィルム、膜厚100μm：以下HP）とした。

重合操作は、反応容器に基材を入れ減圧し、プラズマ照射をしラジカルを発生させた後、モノマー容器中の5%アクリル酸水溶液（減圧下で凍結、溶融を繰り返し溶存酸素を脱気したもの）を液相で接触させグラフト重合を行った。重合は減圧下で接触させ、反応させた反応容器を、恒温槽内で333 Kに保ち、60–180 min後重合

を行った。重合条件は、周波数13.56 MHzとしプラズマ照射時間は2 minとした。その他の重合条件は表1上段に示す。ただし、Run No. のCGA, HPAはそれぞれ、セルガード+アクリル酸、ハイポア+アクリル酸の重合を示している。

2.2 フッ素系荷電膜の作成

ベルジャー型プラズマ重合装置は図2に示すBASIC PLASMA KIT (SAMCO 製, Model BP-1) を使用した。基材には、CGを用いた。モノマーには、スルホン酸供給源として、トリフルオロメタンスルホン酸 (以下TFMA)、ベースポリマー源としてヘキサフルオロプロピレン (以下HFP) を使用した。

プラズマ重合条件は、室温下、周波数13.56 MHz, Arガス雰囲気下でその他の重合条件は表1下段に示した。但し、重合膜には両面処理をし、グラフト時間は、片面処理の時間を示している。Run No. のCGSはCG+TFMA+HFPの重合膜を示している。

Fig. 2 Schematic diagram of bell-jar type apparatus of plasma polymerization.

2.3 膜物性の測定

プラズマ重合を行う前後の膜厚、乾燥膜重量、重合後の乾燥及び湿潤膜重量を測定し、それらの値から、含水率や、グラフト率を計算した。

プラズマ重合後1 M ($\equiv \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) NaOH水溶液に一昼夜浸漬し Na^+ 型にした膜を1 M HCl水溶液に一昼夜浸漬させ、 H^+ 型にする。さらに1 M NaCl水溶液に一昼夜浸漬させ、膜を Na^+ 型にし、 H^+ を浸出させる。指示薬にフェノールフタレインを用い、NaOH水溶液中で中和滴定を行った。この結果からイオン交換容量 (乾燥膜重量基準) を求めた。

膜電導度は0.5 M 塩化ナトリウムあるいは0.5 M 硫酸を電解液として、298 K で白金黒電極に膜を挟み、電極間距離を変化させて測定する。膜挿入時と溶液のみの交流抵抗関係から求めた。膜伝導度が溶液伝導度に接近するような場合には電極間距離変化法による測定は誤差が多いので、直流電位ステップ法により得られた電流値の経時変化から算出を行った[14]。測定する重合膜は、予めエタノールに浸し、次いで電解液に1 昼夜浸した。

輸率は、膜電位を濃度比2の塩化ナトリウムの濃淡電池の起電力から求め、陽イオンの輸率を算出した。濃淡電池は、電磁攪拌子による攪拌型流通セルを用いた。

3. 結果と考察

3.1 アクリル酸プラズマ重合膜

まず気相プラズマ重合を試験した。後重合を行わないとグラフト量は、約 $3 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 、含水率は6–10%であった。また後重合を大気開放後に実施すると、グラフト量の増加は期待出来なかった。

実験方法2. 1において作成したアクリル酸プラズマ重合膜の膜物性について表2に示す。CGA, HPAはグラフト時間の増加に従って、グラフト量の増加がみられた。これは、製膜した膜が、CGAの場合縦長の孔が長

Table 2 Membrane Properties of Acrylic Acid-Grafted Polymer Films

Run No.	Water content [%]	Grafting amount [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$]	Ion-exchange capacity [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ -dry memb.]	Change density [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ - H_2O]	Conductivity ^{a)} [$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$]
CGA-1	149	2.1×10^{-2}	5.33	3.58	1.3×10^{-2}
CGA-2	173	3.8×10^{-2}	8.93	5.16	2.4×10^{-2}
CGA-3	205	4.7×10^{-2}	11.6	5.66	6.5×10^{-2}
HPA-1	199	-0.5×10^{-2}	1.05	0.528	5.0×10^{-1}
HPA-2	318	1.9×10^{-2}	1.73	0.544	5.5×10^{-1}
HPA-3	440	2.5×10^{-2}	2.33	0.530	6.9×10^{-1}
Nafion	44.6	—	0.91	2.04	9.1×10^{-1}

^{a)} Membrane conductivity measured in 0.5 M NaCl solution.

Fig. 3 Effect of grafting time on transference number of cation through acrylic acid-grafted polymer membrane.

軸方向に伸びてしまい、グラフト率が高くなるに従って孔の線に沿ってひだげができた。これは、孔の付近でグラフト重合が、リビング的に多く行われたと考えられる。また、グラフト量の変化に対する含水率の影響について比較すれば、CGA、HPA共にグラフト率が増加するに従って、重合膜が膨潤し、含水率がかなり高い値となった。これは、CGA、HPAの重合膜の内部構造が変化し、特に、HPAについては孔が大きくなったと考えられる。

HPA-1の膜について、グラフト率がマイナスの値となったが、これはアクリル酸を気相でプラズマ重合する際、プラズマにより基材自身の重量欠損が起きていると考えられ、膜の組成変化と併せて、HPは機械的強度が小さいという結果となった。

CGA、HPA共に、グラフト率の増加に従い、イオン交換容量が増加を示した。これは、単純に、膜について重合部分の増加量が、そのままイオン交換容量の増加になっていると考えられる。

電導度に比較については、一般的に、グラフト率の高い方が電導度は高くなることが分かった。HPAは含水率の高さから予想されるように、電導度も高くなった。

図3に膜電位の測定結果から算出したアクリル酸グラフト膜の陽イオン輸率とグラフト時間の関係を示す。濃度は高濃度側の値を示す。陽イオン輸率は、外部濃度が高くなると膜内の対イオンのドナン排除が不十分になるため、次第に低下する傾向がある[1]。0.2 M NaCl水溶液では、CGA膜はグラフト時間の増大と共に輸率が増加し、180分で0.95以上となった。HPA膜の輸率はCGAに比べ低くなった。ドナン理論によれば、輸率は膜内水相基準の荷電密度に依存している。表2に示す様

Fig. 4 Effect of polymerization pressure on ion-exchange capacity of fluorosulfonate-grafted polymer membrane.

Fig. 5 Effect of applied RF power on ion-exchange capacity of fluorosulfonate-grafted polymer membrane.

に、CGA膜はグラフト時間と共に荷電密度が増加し、HPA膜はグラフト時間の増大と共にイオン交換容量が増加しても含水率も増加するので、荷電密度は類似の値となった。荷電密度の傾向は、輸率の傾向と良く一致した。表2の最下段に示すNafion 117膜との膜特性の比較を行うと、イオン交換容量はアクリル酸グラフト膜が大きい、膜伝導度はNafionより低い結果となった。

3.2 フッ素系荷電膜

実験方法2.2において作成した、プラズマ重合によるフッ素系スルホン酸荷電膜の膜物性について、含水率、グラフト量、イオン交換容量の測定結果を示す。グラフ

Fig. 6 Effect of plasma pressure on membrane conductivity and resistance of fluorosulfonate-grafted polymer membrane.

Fig. 7 Effect of applied RF power on membrane conductivity and resistance of fluorosulfonate-grafted polymer membrane.

ト量, 含水率はアクリル酸グラフト膜に比べ, 2桁程低い値であった。ベースポリマー源なしの場合, グラフト率は1%以下になった。また, 予備実験として1,3-ブタジエンをベースポリマーとして用いたが, 電力を25 W以下ではグラフト率が数%であり, 25–75 Wで5–15%となったがイオン交換容量は $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{dry memb.}$ 以下と低い値であった。図4, 5に重合圧力及び印加電力によるイオン交換容量及びグラフト量に対する影響を示している。重合圧力が低く, 印加電力が高いほど, グラフト量は高くなることがいえる。しかし, イオン交換容量での比較でみれば, 圧力0.5 Torr (66.7

Fig. 8 Effect of applied RF power on transference number of cation through fluorosulfonate-grafted polymer membrane.

Pa), 印加電力10 Wの時に最大の値を示した。重合時の圧力条件が下がるほど, また, 印加電力が上がるほど, 電子の持つエネルギーが増大し重合量は増加するが, 逆にスルホン酸基の分解量も多くなるため, 0.5 Torr (66.7 Pa), 10 W付近が最良な条件になったと考えられる。

図6, 7に重合圧力及び印加電力による膜電導度及び膜抵抗に対する影響を示す。図4と図6を見比べると, 重合圧力の増加によりグラフト量が減少し, グラフト量の低下と共に膜電導度は増加した。図5と図7とを見比べれば, 印加電力に対しては10 W付近でグラフト量が最小になる時に膜電導度が最大値を示した。以上の結果から, イオン交換容量がある程度あれば, 必要以上にグラフト量を高めると膜抵抗は逆に増大することが判明した。

図8にプラズマ圧力0.5 Torrで合成した膜の陽イオン輸率と印加電力の関係を示す。NaCl濃度が0.2 M及び1 Mいずれにおいても電力が10 Wの合成膜の輸率が最大値を示した。電力20 Wの合成膜は, 輸率が低くイオン選択性がほとんどない。10 W, 15 Wの合成膜は, 1 M NaCl水溶液でも輸率0.8以上の高いイオン選択性を有した。フッ素系スルホン酸重合膜の電気化学特性をNafion膜と比較したものを表3に示した。重合した膜で, 一番良好な結果が得られたと思われるRun No. CGS-6とNafionを比較してみれば, 膜電導度について

Table 3 Comparison of Transport Properties among Fluorosulfonate-Grafted Polymer Films and Nafion

Run No.	Conductivity ^{a)} [S · m ⁻¹]	Resistance [Ω · m ²]	t ⁺ ^{b)} [—]
CGS-1	8.5 × 10 ⁻³	3.1 × 10 ⁻³	0.67
CGS-2	1.8 × 10 ⁻¹	1.5 × 10 ⁻⁴	0.88
CGS-3	4.9 × 10 ⁻¹	5.3 × 10 ⁻⁵	0.86
CGS-4	8.4 × 10 ⁻¹	3.1 × 10 ⁻⁵	0.83
CGS-5	7.9 × 10 ⁻¹	3.3 × 10 ⁻⁵	0.88
CGS-6	8.2 × 10 ⁻¹	3.2 × 10 ⁻⁵	0.90
CGS-7	9.0 × 10 ⁻²	2.9 × 10 ⁻⁴	0.63
Nafion	3.6	5.0 × 10 ⁻⁵	0.95

^{a)} Membrane conductivity measured in 0.5 M H₂SO₄.

^{b)} t⁺ was measured by 0.1 M/0.2 M NaCl concentration cell.

はNafion膜の方が高かったが、フッ素系スルホン酸重合膜は膜厚が薄いので実効抵抗は低くなった。その他のイオン交換容量や、輸率については、Nafion膜には及ばなかったが、かなり高い値を得ることができた。

アクリル酸グラフト膜の特徴である膨潤性、高いイオン交換容量を利用した膜プロセスとして、パーペーレーション膜としての応用[15]、キャリアー担持分離膜への応用[16]、フッ素系スルホン酸グラフト膜の高い輸率、低い実効抵抗を生かしたプロトン燃料電池セパレーター及び膜利用プロセスへの応用が検討されねばならない。

4. 結 言

溶液結合型外部電極プラズマ装置でアクリル酸グラフト膜を製膜する際、HPを基材として用いた場合、膜の含水率は増大し、荷電密度は低く、十分な機械的強度も得られなかったが、CGを基材としたときには膜の膨潤はあるものの、高い荷電密度を持つ膜が作成できた。CGを基材とするグラフト時間180 minのグラフト膜は、NaCl水溶液濃度0.2 M以下で陽イオン輸率が0.95以上となった。

ベルジャー型内部電極プラズマ装置によるTFMAとHFPによる低温プラズマ重合法で、市販膜であるNafion-117膜より実効抵抗が低く、Nafion-117膜に匹敵

するイオン交換容量、陽イオン輸率を持つフッ素系スルホン酸荷電膜を作成することができた。

謝 辞

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金（課題番号06650879, 07555560）により行われた。ここに感謝致します。

文 献

1. M. Sudoh, M. Kawamori, K. Minamoto, and K. Anzai, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **24**, (2), 165 (1990).
2. M. Sudoh, K. Minamoto, K. Ohashi, and K. Noda, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **25**, (2), 170 (1992).
3. 小久見善八, 竹原善一郎, 化学, **1990**, (3) 66 (1990).
4. M. Karakelle and R. Zdrahala, *J. Memb. Sci.*, **41**, 305 (1988).
5. T. Hirotsu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 12877 (1987).
6. Y. Yokoyama, A. Tanioka, and K. Miyasaka, *J. Memb. Sci.*, **43**, 165 (1989).
7. T. Yamaguchi, S. Nakao, and S. Kimura, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1914 (1992).
8. N. Inagaki and K. Oh-ishi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **24**, 1433 (1986).
9. N. Inagaki, S. Tasaka, and H. Miyazaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1829 (1989).
10. 内本喜晴, 第17回ソーダ工業技術討論会講演要旨集, p.31 (1993).
11. Z. Ogumi, Y. Uchimoto, and Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3319 (1990).
12. K. Yasuda, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, and Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2350 (1994).
13. K. Yasuda, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, and Z. Takehara, *Ber. Bunsenges. Chem.*, **98**, 631 (1994).
14. 須藤雅夫, 山本 潤, 日本海学会誌, **60**, 341 (1995).
15. 須藤雅夫, 鈴木克大, 膜シンポジウム (日本膜学会) No.6, 33 (1994).
16. 松山秀人, 寺本正明, 岩井 靖, 阪倉 洋, 膜シンポジウム (日本膜学会) No.6, 65 (1994).