



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117597194 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 23

(21) 申请号 202280047269.8

(22) 申请日 2022.08.24

(30) 优先权数据

2021-141359 2021.08.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/031828 2022.08.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/032776 JA 2023.03.09

(71) 申请人 株式会社亚斯通

地址 日本东京都

申请人 株式会社德山

(72) 发明人 水口和夫 大村信彦 岸野刚之

中谷道人

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

B01J 41/14 (2006.01)

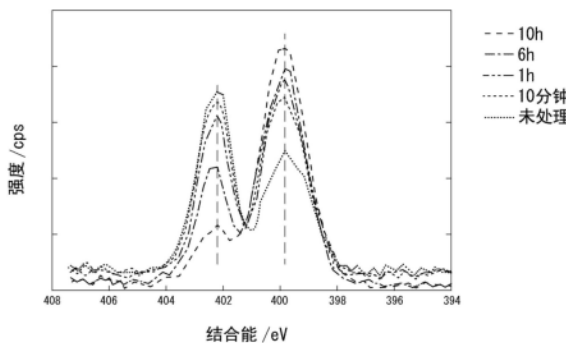
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

阴离子交换膜及其制造方法

(57) 摘要

提供进行电渗析时的电阻小、并且制造成本不会增大的、1价阴离子的选择透过性优异的阴离子交换膜及其制造方法。所使用的阴离子交换膜为具有叔氨基和季铵基作为官能团的阴离子交换膜,利用X射线光电子能谱法对该具有叔氨基和季铵基作为官能团的阴离子交换膜表面进行测定时的叔氨基相对于季铵基的强度比为1.0以上。



1. 一种阴离子交换膜,其特征在于,其为具有叔氨基和季铵基作为官能团的阴离子交换膜,利用X射线光电子能谱法对该具有叔氨基和季铵基作为官能团的阴离子交换膜表面进行测定时的叔氨基相对于季铵基的强度比为1.0以上。

2. 根据权利要求1所述的阴离子交换膜,其中,所述叔氨基相对于季铵基的强度比为1.0以上且7.0以下。

3. 根据权利要求1或2所述的阴离子交换膜,其中,所述叔氨基相对于季铵基的强度比为1.0以上的范围是从膜表面起向内部的距离为25nm以下的深度。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的阴离子交换膜,其中,所述叔氨基为二甲基氨基。

5. 一种阴离子交换膜的制造方法,其特征在于,所述阴离子交换膜为具有叔氨基和季铵基作为官能团的阴离子交换膜,利用X射线光电子能谱法对该具有叔氨基和季铵基作为官能团的阴离子交换膜表面进行测定时的叔氨基相对于季铵基的强度比为1.0以上,所述制造方法包括以下的工序:

(I) 将离子交换基团导入原膜用的聚合性组合物导入到基材的工序;

(II) 将所述基材加热而将所述聚合性组合物聚合,由此制造离子交换基团导入原膜的工序;

(III) 向所述离子交换基团导入原膜导入叔氨基的工序;

(IV) 利用50~70℃的碱性水溶液对所述导入有叔氨基的离子交换基团导入原膜进行处理的工序;

(V) 向所述利用碱性水溶液处理后的离子交换基团导入原膜导入季铵基的工序。

6. 根据权利要求5所述的阴离子交换膜的制造方法,其中,所述(IV)的工序中的碱性水溶液的25℃下的pH为10~14。

7. 根据权利要求5或6所述的阴离子交换膜的制造方法,其中,所述(IV)的工序中的碱性水溶液的处理时间为4~24小时。

阴离子交换膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及阴离子交换膜及其制造方法,该阴离子交换膜为具有叔氨基和季铵基作为官能团的阴离子交换膜,在表面具有比季铵基多的叔氨基。

背景技术

[0002] 离子交换膜为选择透过离子的膜,大致分为阳离子交换膜和阴离子交换膜。在此,阴离子交换膜具有在膜表面固定有正电荷的交换基团的结构,因此阴离子能够容易地透过,阳离子受到正电荷的排斥,因此难以透过。

[0003] 作为阴离子交换膜,已知在膜表面不具有作为官能团的季铵基的阴离子交换膜,相对于1价的氯离子(Cl^-)的透过量、大幅降低2价的硫酸根离子(SO_4^{2-})的透过量,1价阴离子的选择透过性优异(参照专利文献1)。

[0004] 但是,前述阴离子交换膜进行用于海水等电解质溶液的脱盐和浓缩的电渗析时,电阻大,因此存在难以降低电渗析装置的电力消耗量的问题。

[0005] 另外,对于膜表面的结构而言,也公知在基材上的第1层具有作为官能团的叔氨基、在其上的第2层具有作为官能团的季铵基的多层阴离子交换膜,相对于2价的硫酸根离子(SO_4^{2-})的透过量、大幅降低2价的铁离子(Fe^{2+})的透过量,阴离子的选择透过性优异,并且相对于1价的氯离子(Cl^-)的透过量、大幅降低2价的硫酸根离子(SO_4^{2-})的透过量,1价阴离子的选择透过性优异(参照专利文献2)。

[0006] 前述多层阴离子交换膜与使用了构成多层膜的各单层的阴离子交换膜的情况相比,前述阴离子的选择透过性和1价阴离子的选择透过性优异,但是由于需要进行2次膜的形成,因此与单层的阴离子交换膜相比,存在制造成本增大的问题。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特公昭48-034999号公报

[0010] 专利文献2:日本特开平3-115439号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 本发明是鉴于这种事情提出的,其目的在于,提供进行电渗析时的电阻小、并且制造成本降低的、1价阴离子的选择透过性优异的阴离子交换膜及其制造方法。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明提供一种阴离子交换膜,其特征在于,其为具有叔氨基和季铵基作为官能团的阴离子交换膜,利用X射线光电子能谱法对该具有叔氨基和季铵基作为官能团的阴离子交换膜表面进行测定时的叔氨基相对于季铵基的强度比为1.0以上。

[0015] 优选前述叔氨基相对于季铵基的强度比为1.0以上且7.0以下。

[0016] 优选前述叔氨基相对于季铵基的强度比为1.0以上的范围是从膜表面起向内部的

距离为25nm以下的深度。

[0017] 优选前述叔氨基为二甲基氨基。

[0018] 提供一种阴离子交换膜的制造方法,其特征在于,所述阴离子交换膜为具有叔氨基和季铵基作为官能团的阴离子交换膜,利用X射线光电子能谱法对该具有叔氨基和季铵基作为官能团的阴离子交换膜表面进行测定时的叔氨基相对于季铵基的强度比为1.0以上,所述制造方法包括以下的工序:

[0019] (I) 将离子交换基团导入原膜用的聚合性组合物导入到基材的工序;

[0020] (II) 将前述基材加热而将前述聚合性组合物聚合,由此制造离子交换基团导入原膜的工序;

[0021] (III) 向前述离子交换基团导入原膜导入叔氨基的工序;

[0022] (IV) 利用50~70℃的碱性水溶液对前述导入有叔氨基的离子交换基团导入原膜进行处理的工序;

[0023] (V) 向前述利用碱性水溶液处理后的离子交换基团导入原膜导入季铵基的工序。

[0024] 优选前述(IV)的工序中的碱性水溶液的25℃下的pH为10~14。

[0025] 优选前述(IV)的工序中的碱性水溶液的处理时间为4~24小时。

[0026] 已知X射线光电子能谱法(X-ray Photoelectron Spectroscopy;以下称为“XPS”)为能够对在从试样的最表面起向内部的距离为数nm的深度存在的各种元素的化学键合状态进行分析的手段、方法。因此,本说明书中,阴离子交换膜的“表面”包含从最表面起直至向内部的距离为数nm为止的深度。本发明中,为了对阴离子交换膜的表面的氮元素的化学键合状态进行分析而利用XPS进行N1s谱图的测定。叔氨基和季铵基分别在400.0eV和402.5eV的位置具有峰,因此使用通过波形分离得到的各峰面积的积分强度、算出叔氨基相对于季铵基的强度比(叔氨基的积分强度/季铵基的积分强度=强度比),前述强度比为1.0以上的情况下,发挥向官能团导入有叔氨基的效果。进而优选前述强度比为1.0以上且7.0以下、更优选2.0以上且6.5以下。强度比过高的情况下,选择性更高、但是电阻过高。

[0027] 另外也已知在上述XPS中,通过使用离子束对表面层进行蚀刻,从而进行深度方向的内部的分析的深度分析。例如进行离子蚀刻至某一定深度后,进行前述N1s谱图的测定,前述强度比小于1.0的情况下,在该深度以上的内部,由于与季铵基相比叔氨基的比率小,因此可知没有导入叔氨基。通过该分析可以分析导入有叔氨基的厚度。

[0028] 发明的效果

[0029] 使用本发明的阴离子交换膜进行电渗析的情况下,由于电阻小而可以降低电渗析装置的电力消耗量,并且虽然阴离子交换膜的制造成本大致同等但是电解质溶液的脱盐和浓缩的效率高,因此能够以更短的时间进行脱盐和浓缩,或者即使需要相同的时间、也能够进行更大量的脱盐和浓缩。另外,由于离子的选择性高,因此可以得到杂质少的浓缩液。

附图说明

[0030] 图1为(a)表示离子交换基团导入原膜的表面化学结构、(b)表示本发明的阴离子交换膜的表面化学结构的、本发明的阴离子交换膜表面的重要的处理工序的流程。

[0031] 图2为碱性水溶液处理的按各时间的XPS谱图。

[0032] 图3为进行了深度分析的XPS谱图。

[0033] 图4为实施例1的季铵基导入工序前后的XPS谱图。

[0034] 图5为比较例1的季铵基导入工序前后的XPS谱图。

具体实施方式

[0035] 以下对用于实施本发明的优选方式进行说明。需要说明的是,本发明不被以下的内容限定。

[0036] 图1为本发明的阴离子交换膜表面的重要的处理工序的流程。在此,图1的(a)表示离子交换基团导入原膜的表面化学结构、图1的(b)表示本发明的阴离子交换膜的表面化学结构,前述原膜的表面的氯甲基苯乙烯的氯被作为叔氨基的二甲基胺取代。另外,在图1的(b)中没有图示,但是从表面起向内部的深度方向的氯甲基苯乙烯的氯通过叔氨基的导入而被取代为季铵基。

[0037] 图1的(a)的离子交换基团导入原膜通过以下的(I)~(II)的工序制造。

[0038] <(I)将离子交换基团导入原膜用的聚合性组合物导入到基材的工序>

[0039] 离子交换基团导入原膜用的聚合性组合物为含有具有卤代烷基的芳香族聚合性单体的聚合性组合物。

[0040] 前述具有卤代烷基的芳香族聚合性单体可以没有限制地使用公知物。烷基的碳数优选为1~8,作为在其取代的卤素原子,可列举出氯、溴、碘等。作为这种卤代烷基,为氯甲基、溴甲基、碘甲基、氯乙基、溴乙基、碘乙基、氯丙基、溴丙基、碘丙基、氯丁基、溴丁基、碘丁基、氯戊基、溴戊基、碘戊基、氯己基、溴己基、碘己基等。具有这种卤代烷基的芳香族聚合性单体的具体例,可列举出氯甲基苯乙烯、溴甲基苯乙烯、碘甲基苯乙烯、氯乙基苯乙烯、溴乙基苯乙烯、碘乙基苯乙烯、氯丙基苯乙烯、溴丙基苯乙烯、碘丙基苯乙烯、氯丁基苯乙烯、溴丁基苯乙烯、碘丁基苯乙烯、氯戊基苯乙烯、溴戊基苯乙烯、碘戊基苯乙烯、氯己基苯乙烯、溴己基苯乙烯、碘己基苯乙烯等,其中特别优选使用氯甲基苯乙烯、溴甲基苯乙烯、碘甲基苯乙烯、氯乙基苯乙烯、溴乙基苯乙烯、碘乙基苯乙烯、氯丙基苯乙烯、溴丙基苯乙烯、碘丙基苯乙烯、氯丁基苯乙烯、溴丁基苯乙烯、碘丁基苯乙烯。

[0041] 对于将前述聚合性组合物聚合而得到的阴离子交换基团导入用原膜而言,源自上述具有卤代烷基的芳香族聚合性单体而在膜中具有卤代烷基,如后文所述将其变换为阴离子交换基团、即叔氨基或季铵基。上述叔氨基为弱碱性基团、季铵基为强碱性基团、作为阴离子交换基团非常优异,但是也希望除此之外的阴离子交换基团存在的情况下,聚合性组合物除了前述具有卤代烷基的芳香族聚合性单体之外,也可以组合使用具有其他的阴离子交换基团的聚合性单体、或具有能够导入其他的阴离子交换基团的官能团的聚合性单体。作为这种叔氨基或季铵基以外的阴离子交换基团,若为能够在水溶液中形成负或正的电荷的官能团则没有特别限制,可列举出例如伯~仲氨基、吡啶基、咪唑基、季吡啶鎓基等。前述具有卤代烷基的芳香族聚合性单体,相对于前述聚合性组合物中的聚合性单体成分100质量份优选配混30~98质量份、进一步优选配混50~95质量份。

[0042] 为了增加所得到的阴离子交换膜的致密性而提高膜强度,聚合性组合物优选使用交联性聚合性单体。这种交联性聚合性单体也可以没有特别限制地使用以往公知的离子交换膜的制造中使用的单体。具体而言,例如使用间、对或邻-二乙烯基苯、二乙烯基联苯、二乙烯基砜、丁二烯、氯丁二烯、异戊二烯、三乙烯基苯、二乙烯基萘、二烯丙基胺、三烯丙基

胺、二乙烯基吡啶、或日本特开昭62-205153号公报等中公开的具有3个以上乙烯基苄基的其他官能乙烯基苄基系化合物等。

[0043] 这些交联性聚合性单体若相对于具有卤代烷基的芳香族聚合性单体配混太多,则不仅阴离子交换膜的离子交换容量减少,而且交联度过高而膜电阻增大,单位耗电量有可能升高。相反地,交联性聚合性单体的配混比率太少时,不仅膜的强度降低,而且由于与设置于膜表面的含有叔氨基的层的交联度不同,含水状态下的溶胀率差过大,有可能使含有叔氨基的层为内侧、大幅产生翘曲、而难以操作。由此,相对于包含具有卤代烷基的芳香族聚合性单体和前述说明的根据需要组合使用的其他的聚合性单体的总计的聚合性单体成分100质量份,交联性聚合性单体优选配混3~40质量份、合适地配混5~30质量份、更合适地配混7~15质量份。

[0044] 除了具有卤代烷基的芳香族聚合性单体和交联性聚合性单体之外,可以根据需要还使用其他的单体。作为其具体例,可列举出苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、乙基乙烯基苯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、丙烯腈、丙烯醛、甲基乙烯基酮等。

[0045] 聚合性组合物中通常配混聚合引发剂。聚合引发剂没有特别限制地使用以往公知物,若考虑到所使用的基材、成形条件等适当选择即可。作为其具体例,优选为对-薄荷烷过氧化氢、二异丙基苯过氧化氢、 α, α' -双(叔丁基过氧化-间异丙基)苯、二-叔丁基过氧化物、叔丁基过氧化氢、二-叔戊基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己炔-3、枯烯过氧化氢、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、2,5-二甲基-2,5-过氧化二氢己烷、2,5-二甲基-2,5-过氧化二氢己炔-3、过氧化苯甲酰、过氧化甲乙酮、过氧化甲基异丁基酮、环己烷过氧化物、甲基环己烷过氧化物、异丁基过氧化物、2,4-二氯苯甲酰基过氧化物、邻甲基苯甲酰基过氧化物、双-3,5,5-三甲基己酰基过氧化物、过氧化月桂酰、对氯苯甲酰基过氧化物、1,1-二-叔丁基过氧化-三甲基环己烷、1,1-二-叔丁基过氧化环己烷、2,2-二-(叔丁基过氧化)-丁烷、4,4-二-叔丁基过氧化戊酸-正丁酯、2,4,4-三甲基戊基过氧化-苯氧基乙酸酯、 α -枯基过氧化新癸酸酯、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔丁基过氧化新戊酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化-异丁酸酯、二-叔丁基过氧化-六氢对苯二甲酸酯、二-叔丁基过氧化壬二酸酯、叔丁基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、叔丁基过氧化乙酸酯、叔丁基过氧化苯甲酸酯等。它们单独或以2种以上的组合添加混合到单体糊剂中。

[0046] 上述那样的聚合引发剂的用量通常相对于前述的聚合性单体成分100质量份优选为0.1~30质量份、更优选处于1~10质量份的范围内。

[0047] 另外,在聚合性组合物中可以配混基质树脂作为粘度调整剂。通过配混这种基质树脂,提高聚合性组合物的涂布性、可以防止将其涂布于高空隙基材时的流挂等。

[0048] 作为这种基质树脂,例如可以使用聚氯乙烯、氯化聚氯乙烯、乙烯-氯乙烯的共聚物、氯乙烯系弹性体、氯化聚乙烯、氯磺化聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物、聚丁烯等饱和脂肪族烃系聚合物、苯乙烯-丁二烯共聚物等苯乙烯系聚合物、以及在它们共聚乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -卤化苯乙烯、 α, β, β' -三卤化苯乙烯等苯乙烯系单体、乙烯、丁烯等单烯烃、丁二烯、异戊二烯等共轭二烯烃等而成的基质树脂等。另外也可以合适地使用苯乙烯-丁二烯橡胶或其氢化橡胶、丁腈橡胶或其氢化丁腈橡胶、吡啶橡胶或其氢化橡胶、苯乙烯系热塑性弹性体。

[0049] 在此,苯乙烯系热塑性弹性体指的是聚苯乙烯聚合物、和苯乙烯与聚丁二烯、聚异戊二烯、乙烯基聚异戊二烯、乙烯-丁烯的交替共聚物、乙烯-丙烯的交替共聚物。可例示出例如聚苯乙烯-氢化聚丁二烯-聚苯乙烯共聚物、聚苯乙烯-(聚乙烯/丁烯橡胶)-聚苯乙烯共聚物、聚苯乙烯-氢化聚异戊二烯橡胶-聚苯乙烯共聚物、聚苯乙烯-(聚乙烯/丙烯橡胶)-聚苯乙烯共聚物、聚苯乙烯-聚乙烯-(聚乙烯/丙烯橡胶)-聚苯乙烯共聚物、聚苯乙烯-乙烯基聚异戊二烯-聚苯乙烯共聚物等。上述基质树脂的分子量没有特别限制,通常为1000~1000000、特别是优选处于50000~500000的范围内。

[0050] 另外,上述基质树脂以可以确保适当的粘性的程度的量根据分子量配混于聚合性组合物中,例如该量相对于前述的聚合性单体成分100质量份优选为1~50质量份、更优选3~15质量份。

[0051] 需要说明的是,聚合性组合物中,除了上述各种成分以外,根据需要可以还配混邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、磷酸三丁酯、或脂肪酸、芳香族酸的醇酯等增塑剂、有机溶剂等。

[0052] 另外,在上述聚合性组合物中也优选以补充通过前述具有卤代烷基的芳香族聚合性单体的热分解生成的卤素气体、卤化氢气体的方式添加氧化苯乙烯、二甘醇二缩水甘油基醚等具有1个以上环氧基的化合物。

[0053] 包含以上成分构成的聚合性组合物在导入到基材的空隙部后进行聚合、得到阴离子交换基团导入用原膜。作为这种基材,可以使用作为离子交换膜的基材公知的任意基材,通常使用孔隙率为20~90%、优选40~80%、更优选45~55%的支承材料。可列举出例如由聚氯乙烯、聚烯烃等形成的织布、非织造布、多孔性薄膜、网状物等。其中特别是使用多孔性薄膜,从不会极端提高膜电阻、得到一价阴离子选择性的观点考虑优选。多孔性薄膜的平均细孔直径为0.05~0.20 μm 从作为离子交换膜的伸缩和电阻的平衡观点考虑优选。基材的厚度通常由5~300 μm 的范围选择,从膜电阻、强度的保持的观点等考虑,优选为70~250 μm 。

[0054] 对这种基材的聚合性组合物的导入方法没有特别限定。可例示出例如将聚合性组合物涂布或喷雾到基材、或者将基材浸渍于聚合性组合物中的方法等。聚合性组合物处于糊剂状的情况下,优选通过涂布实施。通过涂布来导入基材可以通过辊涂机、流涂机、刮刀涂布机、逗点涂布机、喷雾、浸渍等公知的手段进行。

[0055] <(II) 将前述基材加热而将前述聚合性组合物聚合,由此制造离子交换基团导入原膜的工序>

[0056] 如上所述向基材导入聚合性组合物后,以基材彼此不会密合的方式与具有脱模性的剥离材料一起层叠、卷取于辊,加热而进行聚合。

[0057] 作为前述剥离材料,使用具有能够耐受聚合的耐热性、并且聚合后容易剥离的剥离材料。可列举出例如由聚丙烯、聚1-丁烯、聚4-甲基-1-戊烯或乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等 α -烯烃彼此的无规或嵌段共聚物等聚烯烃、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙醇共聚物、乙烯-氯乙烯共聚物等乙烯-乙烯基化合物共聚物、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯等聚乙烯基化合物、尼龙6、尼龙6-6、尼龙6-10、尼龙11、尼龙12等聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等热塑性聚酯、聚碳酸酯、聚苯醚等、聚乳酸等生物降解性树脂、或它们的混合物中的任意一种树脂形成的薄膜,上述薄膜可以被双轴拉伸。

[0058] 即,若从上述薄膜之中、根据聚合性组合物中的单体成分的种类选择适当的薄膜来作为剥离材料使用即可。特别是从耐热性和脱模性的观点考虑,最优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等聚酯薄膜。

[0059] 聚合时的压力可以为常压或加压中的任意一种状态,通常可以为0.1~1.0MPa左右。

[0060] 聚合温度若为比基材的熔点低的温度即可,通常可以处于40~130℃的范围。即,通过加热到上述温度范围进行聚合,基材的一部分溶解于聚合性组合物中,在该状态下进行聚合,其结果,可以提高离子交换树脂和基材的接合强度,可以进一步改善膜强度、电流效率。

[0061] 需要说明的是,聚合时间根据聚合温度等而不同,通常为3~20小时左右。

[0062] <(III) 向前述离子交换基团导入原膜导入叔氨基的工序>

[0063] 图1的(a)中,例示出作为前述具有卤代烷基的芳香族聚合性单体、使用了氯甲基苯乙烯的离子交换基团导入原膜,向前述离子交换基团导入原膜作为离子交换基团使用仲胺化合物导入叔氨基(叔氨基导入工序)。作为仲胺化合物,可列举出二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺、二乙醇胺等。从电阻和一价阴离子选择性的平衡观点考虑,取代基短为宜,优选为二甲基胺。

[0064] 通过与仲胺化合物的水溶液接触、导入叔氨基,由此不仅离子交换基团导入原膜的表面的卤代烷基被叔氨基取代,而且在前述卤代烷基的一部分产生交联反应。在水溶液中,向内部的扩散过慢的情况、溶解性差的情况下,为了实现扩散速度的调整和溶解性的改善,可以将水的一部分置换为有机溶剂。此时,作为置换水的有机溶剂,可以使用甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、丙酮等亲水性溶剂。其含量相对于水优选为30质量%以内、特别优选5~15质量%。

[0065] 将仲胺化合物溶解于水进行反应的情况下,作为浓度,优选为0.01mol/L~2mol/L、特别优选0.03mol/L~1mol/L。浓度过稀的情况下,与卤代烷基的取代反应性降低,浓度过浓的情况下,向阴离子交换基团导入用原膜的膜内部的扩散增强,容易产生对膜内部深层的取代反应。

[0066] 需要说明的是,导入叔氨基时的反应温度为20~50℃、反应时间为1~24小时。反应温度低于20℃和/或反应时间小于1小时的情况下,不能充分进行与卤代烷基的取代反应。反应温度超过50℃和/或反应时间超过24小时的情况下,向阴离子交换基团导入用原膜的膜内部的扩散增强,容易产生对膜内部深层的取代反应。阴离子交换基团导入用原膜与仲胺化合物反应后,可以为了将没有供于反应的过量的仲胺化合物去除而进行洗涤。

[0067] <(IV) 利用50~70℃的碱性水溶液对前述导入有叔氨基的离子交换基团导入原膜进行处理的工序>

[0068] 如图1所示那样,在叔氨基导入工序后进行利用碱性水溶液进行处理的工序(碱性水溶液处理工序)。通过进行该工序,前述离子交换基团导入原膜的表面的叔氨基的量增加。详细的反应不能理解,但是推定,在前述导入叔氨基的工序中一部分所产生的交联结构水解,但是没有产生直至叔氨基从表面游离为止的水解,而是通过前述交联结构的一方键合断裂而交联结构消失的程度的水解,作为结果,叔氨基增加。因此形成离子交换基团导入原膜的表面的卤代烷基大多被取代为叔氨基的状态。

[0069] 作为碱性水溶液,可以使用氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、氢氧化钡水溶液、氨水等公知的碱性水溶液。从能够更有效地进行处理的观点考虑,优选为强碱性的氢氧化钠水溶液或氢氧化钾水溶液。

[0070] 前述碱性水溶液若25℃下的pH为8~14即可,从能够更有效地进行处理的观点考虑,25℃下的pH优选为10~14。需要说明的是,处理温度优选为50~70℃、更优选55~65℃。低于50℃的情况下,处理需要长时间,因此生产率降低。超过70℃的情况下,处理变得苛刻,有可能产生叔氨基的游离。

[0071] 前述(IV)的工序中的碱性水溶液的处理时间若为4~24小时即可、优选为6~12小时、更优选6~10小时。小于4小时的情况下,处理有可能变得不充分。超过24小时的情况下,处理变得苛刻、电阻升高。

[0072] <(V)向前述利用碱性水溶液处理后的离子交换基团导入原膜导入季铵基的工序>

[0073] 如图1所示那样,进行向碱性水溶液处理工序后的离子交换基团导入原膜的膜中的残余的卤代烷基,使用叔胺化合物导入季铵基的工序(季铵基导入工序)。作为叔胺化合物,可列举出三甲基胺、三乙基胺、N,N-二甲基丙基胺、N-乙基-N-甲基丁基胺等。从电阻的观点考虑,优选为三甲基胺。

[0074] 通过与叔胺化合物的水溶液接触、导入季铵基,对已经导入有叔氨基的膜的表面没有造成影响,与表面相比将存在于内部的膜中的残余的卤代烷基取代。该方法若依据阴离子交换膜的制造中的季铵基导入的常规方法即可。

[0075] 通过以上的方法,可以制造图1的(b)中记载的本发明的阴离子交换膜表面。本发明为包含具有叔氨基的层和具有季铵基的层的多层的阴离子交换膜,但是可以不形成各膜来制造,因此能够降低制造成本。

[0076] <本发明的阴离子交换膜>

[0077] 通过上述本发明的阴离子交换膜的制造方法,可以得到下述阴离子交换膜,所述阴离子交换膜为具有叔氨基和季铵基作为官能团的阴离子交换膜,利用X射线光电子能谱法对该具有叔氨基和季铵基作为官能团的阴离子交换膜表面进行测定时的叔氨基相对于季铵基的强度比为1.0以上。

[0078] 进而对于本发明的阴离子交换膜,电阻为 $1.5\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上且 $3.0\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、优选 $1.8\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上且 $2.5\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、更优选 $2.1\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上且 $2.4\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下。海水的浓缩试验中的氯离子(Cl^-)的浓度为 3.2mol/L 以上、优选 3.8mol/L 以上、硫酸根离子(SO_4^{2-})的浓度为 $20 \times 10^{-3}\text{N}$ 以下、优选 $15 \times 10^{-3}\text{N}$ 以下。

[0079] 即,本发明的阴离子交换膜通过形成含有叔氨基的表面层而具有高的选择性,另外通过使含有叔氨基的表面层为超薄层而兼具电阻小这种性质。

[0080] 实施例

[0081] 以下对本发明通过实施例进行详细说明,但是本发明不被这些实施例限定。

[0082] (实施例1)

[0083] 加入氯甲基苯乙烯85质量份、二乙烯基苯5.7质量份、乙基乙烯基苯4.3质量份、作为自由基聚合引发剂的二-叔丁基过氧化物4质量份和作为氯化氢气体的补充剂的氧化苯乙炔3质量份,得到糊剂状的聚合性组合物。

[0084] 接着在作为基材的聚乙烯制双轴拉伸多孔性薄膜(厚度100 μm 、孔隙率46%、平均细孔直径0.13 μm)涂布上述聚合性组合物,实施将聚合性组合物导入到基材的工序。

[0085] 接着,将导入有聚合性组合物的基材的两面利用由聚酯薄膜形成的剥离材料覆盖的同时卷取于辊后,进行聚合。聚合温度的模式为,从20 $^{\circ}\text{C}$ 用30分钟升温至50 $^{\circ}\text{C}$ 、保持50 $^{\circ}\text{C}$ 20分钟、接着用80分钟升温至130 $^{\circ}\text{C}$ 、保持130 $^{\circ}\text{C}$ 4小时,实施制造阴离子交换基团导入用原膜的工序。

[0086] 接着从阴离子交换基团导入用原膜剥离剥离薄膜,但是此时,并非将前述原膜两面的剥离材料完全剥离、在单面仍然带有剥离材料。将该仅单侧被剥离材料覆盖的阴离子交换基团导入用原膜在8小时、34 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下浸渍于0.05mol/L-二甲基胺水溶液,将没有被剥离材料覆盖的面中的表面的氯甲基的氯利用二甲基胺取代,由此实施导入叔氨基的工序。然后使用1.0mol/L-盐酸水溶液和纯水进行叔氨基导入后的原膜的洗涤。

[0087] 接着将覆盖单面的聚酯薄膜去除后,将阴离子交换基团导入用原膜再次卷取于辊,在0.01mol/L-氢氧化钠水溶液中、在60 $^{\circ}\text{C}$ 下浸渍10小时,实施利用碱性水溶液进行处理的工序。然后使用纯水进行碱性水溶液处理后的原膜的洗涤。

[0088] 接着,使用含有三甲基胺5质量%和丙酮25质量%的水溶液,在16小时、30 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行季化反应,将膜中的残余的氯甲基的氯利用三甲基胺取代,由此实施导入季铵基的工序。然后使用1.0mol/L-盐酸水溶液和纯水进行季铵基导入后的原膜的洗涤。

[0089] (实施例2~4和比较例1)

[0090] 将实施例1中的利用碱性水溶液进行处理的工序中的处理时间变更为0分钟(未处理)、10分钟、1小时和6小时,除此之外与实施例1同样地制造阴离子交换膜,分别作为比较例1、实施例2、实施例3和实施例4。

[0091] 图2示出对于上述实施例1~4和比较例1的阴离子交换膜的表面、使用按碱性水溶液处理的各时间的X射线光电子能谱法(XPS)测定的N1s谱图(以下设为“XPS谱图”)。XPS使用ULVAC-PHI, Inc. 制的XPS测定装置“PHI5000VersaProbe III”测定。X射线源使用经过单色化的Al-K α 射线,光电子出射角设为45 $^{\circ}$ 。

[0092] XPS谱图中的400eV和402.5eV的峰分别源自叔氨基和季铵基,峰面积的积分强度反映各自的强度。随着碱性水溶液的处理时间增大、源自叔氨基的400eV附近的强度增大、而源自季铵基的402.5eV附近的强度减小。在此,碱性水溶液的处理时间为10分钟的实施例2的前述强度比为1.0以上。具体而言,实施例4和实施例1的碱性水溶液处理时间与后述的实施例6和实施例8相同,如表1所示那样,对于前述强度比而言,实施例4(实施例6)为3.8、实施例1(实施例8)为6.5。而碱性水溶液处理为未处理的比较例1的前述强度比为0.4。

[0093] 图3示出对于实施例1的阴离子交换膜、进行未实施蚀刻的最表面、蚀刻深度3nm和24nm的深度分析得到的XPS谱图。XPS使用Thermo FisherScientific Inc. 制的XPS测定装置“ESCALAB220iXL”测定。X射线源使用经过单色化的Al-K α 射线,光电子出射角设为90 $^{\circ}$ 。需要说明的是,作为蚀刻离子,使用Ar气体团簇离子,蚀刻速率设为2.7nm/分钟(LDPE换算)。最表面和蚀刻深度3nm的叔氨基相对于季铵基的强度比大于1.0,而蚀刻深度24nm的叔氨基相对于季铵基的强度比小于1.0。因此可知,对于实施例1的阴离子交换膜而言,在从最表面起向内部的距离为24nm以上的深度,几乎没有导入叔氨基。

[0094] 图4示出后述的实施例5的阴离子交换膜表面的季铵基导入工序前后的XPS谱图的

变化,各数值表示反映强度的峰面积的累计值。季铵基导入工序前的图4的(a)中,叔氨基相对于季铵基的强度比为2.7($3.0/1.1=2.7$),季铵基导入工序后的图4的(b)中的前述强度比为1.8($2.7/1.5=1.8$)。因此认为,在实施例1的阴离子交换膜的表面,通过季铵基导入工序而导入一部分季铵基,但是叔氨基被取代为季铵基的情况少。

[0095] 图5示出比较例1的阴离子交换膜表面的季铵基导入工序前后的XPS谱图的变化,各数值表示反映强度的峰面积的累计值。季铵基导入工序前的图5的(a)中,叔氨基相对于季铵基的强度比为1.5($1.6/1.1=1.5$),而季铵基导入工序后的图5的(b)中的前述强度比为0.4($1.1/2.5=0.4$)。因此可知,没有实施利用碱性水溶液进行处理的工序的情况下,叔氨基大多被取代为季铵基。

[0096] (实施例5~11和比较例1)

[0097] 实施例1中的利用碱性水溶液进行处理的工序中的处理时间变更为0分钟(未处理)、4小时、6小时、8小时、10小时、12小时、16小时和24小时,除此之外与实施例1同样地制造阴离子交换膜,分别作为比较例1、实施例5、实施例6(与实施例4相同)、实施例7、实施例8(与实施例1相同)、实施例9、实施例10和实施例11。

[0098] 使用实施例5~11和比较例1的阴离子交换膜进行以下的电阻试验和海水浓缩试验。

[0099] <电阻试验>

[0100] 在具有铂黑电极的2室槽中夹着离子交换膜,在离子交换膜的两侧充满0.5mol/L-NaCl水溶液,利用交流电桥(频率1000次循环/秒)测定25℃下的电极之间的电阻,通过该电极之间电阻与没有设置离子交换膜时的电极之间电阻之差求出膜电阻($\Omega \cdot \text{cm}^2$)。需要说明的是,上述测定中使用的离子交换膜使用预先在0.5mol/L-NaCl水溶液中平衡了的离子交换膜。

[0101] <海水浓缩试验>

[0102] 小型电渗析装置(通电膜面积 100cm^2)成对使用阳离子交换膜CIMS(ASTOM Corporation制),以试样的阴离子交换膜的导入有叔氨基等的一侧朝向脱盐室的方式组装。运转条件如下,向脱盐室以流速6cm/秒流通25℃的海水,在浓缩室充满3.5mol/L的NaCl水溶液,以电流密度 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 进行5小时以上(直至浓缩室的浓度变化消失为止)电渗析,测定浓缩室的氯离子(Cl^-)和硫酸根离子(SO_4^{2-})的浓度。

[0103] 表1示出实施例5~11和比较例1的各碱性水溶液处理时间的电阻试验和使用了海水的浓缩试验的结果。另外,也示出叔氨基相对于季铵基的强度比的结果。

[0104] 对于电阻而言,直至碱性水溶液的处理时间为4~24小时(实施例5~11)为止为 $2.0 \sim 2.6(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ 、与比较例1的 $2.0(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ 大致同等。虽然表1中没有记载,但是随着前述处理时间进一步增加而电阻增大。

[0105] 对于使用了海水的浓缩试验而言,1价的氯离子(Cl^-)的浓度在碱性水溶液的处理时间为4~24小时(实施例5~11)时为 $3.78 \sim 3.85(\text{mol/L})$ 、与比较例1的 $3.70(\text{mol/L})$ 大致同等,没有由于前述处理时间所造成的大的变化。2价的硫酸根离子(SO_4^{2-})的浓度甚至碱性水溶液的处理时间为4小时(实施例5),相对于比较例1也示出降低43%($16.3/38.3=0.43$)的浓度的值,进而随着前述处理时间增加而硫酸根离子的浓度降低,处理时间为16小时(实施例10)时成为14%($5.5/38.3=0.14$)、24小时(实施例11)时成为13%($5.0/38.3=0.13$)、

24小时时成为大致恒定的值。

[0106] 因此可知,本发明的阴离子交换膜在碱性水溶液处理时间为4~24小时的情况下,相对于1价的氯离子(Cl^-)的透过量、大幅降低2价的硫酸根离子(SO_4^{2-})的透过量,1价阴离子的选择透过性优异。

[0107] [表1]

[0108] 各碱性水溶液处理时间的电阻试验和海水浓缩试验的结果

[0109]

	碱性水溶液 处理 (小时)	电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	叔氨基/季铵基 强度比	氯离子的浓度 (mol/L)	硫酸根离子的浓度 ($\times 10^{-3} \text{ N}$)
比较例 1	0	2.0	0.4	3.70	38.3
实施例 5	4	2.1	1.8	3.78	16.3
实施例 6	6	2.2	3.8	3.83	12.7
实施例 7	8	2.2	4.5	3.85	11.5
实施例 8	10	2.3	6.5	3.81	9.1
实施例 9	12	2.3	6.8	3.81	6.3
实施例 10	16	2.5	7.4	3.82	5.5
实施例 11	24	2.6	11.3	3.82	5.0

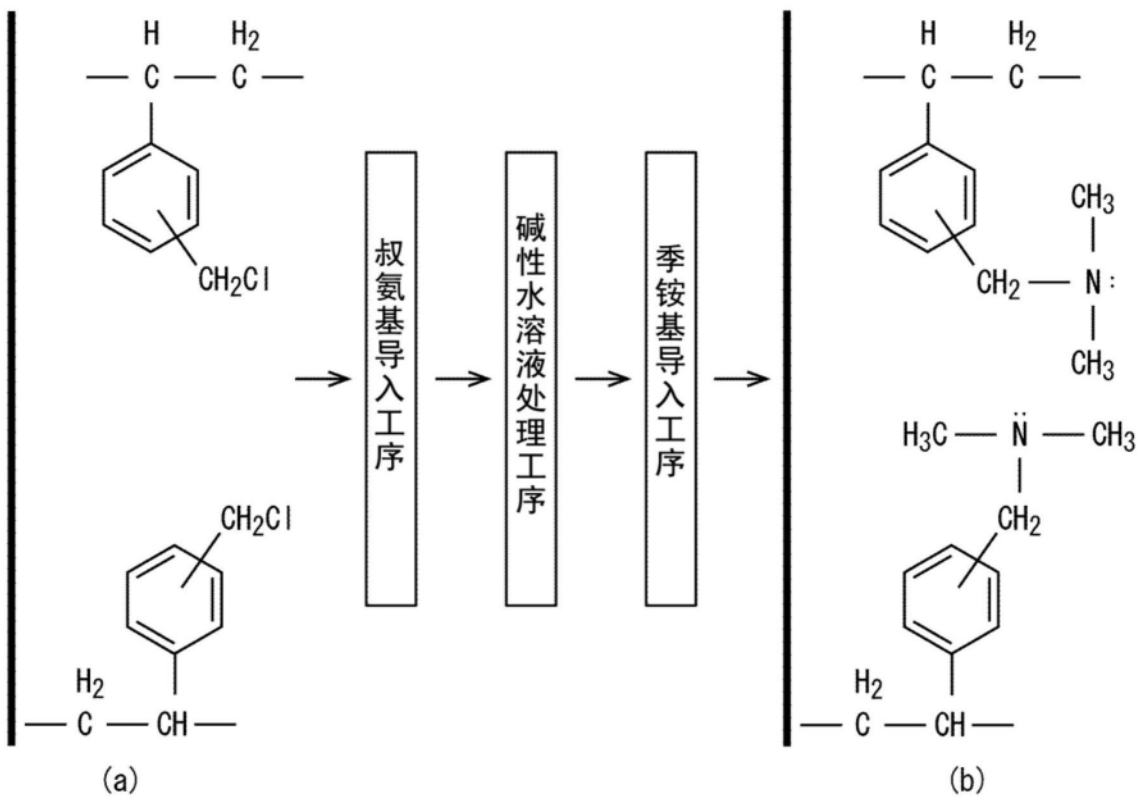


图1

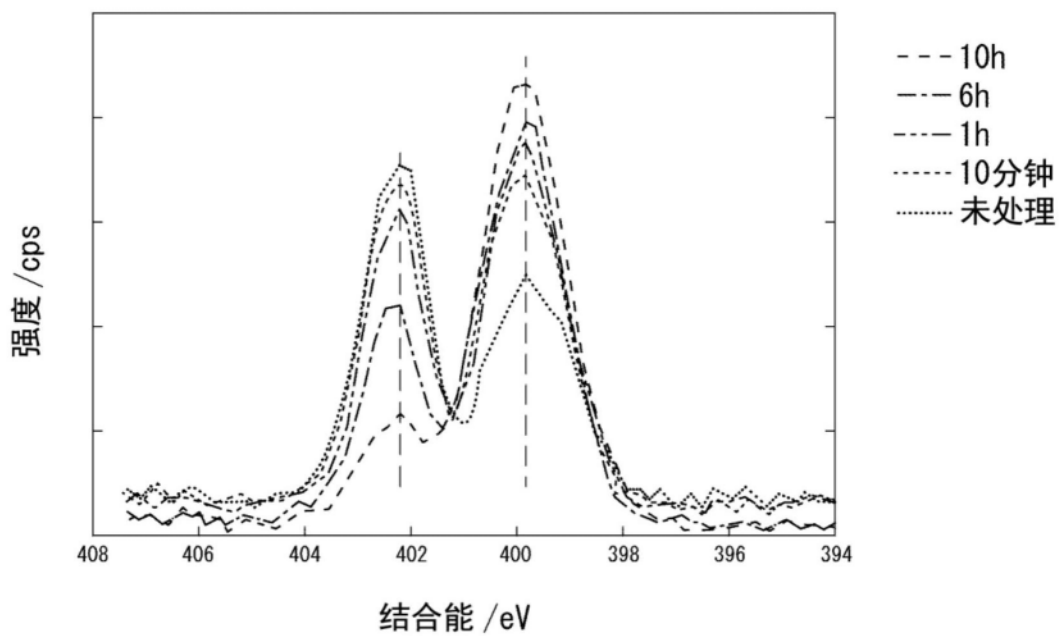


图2

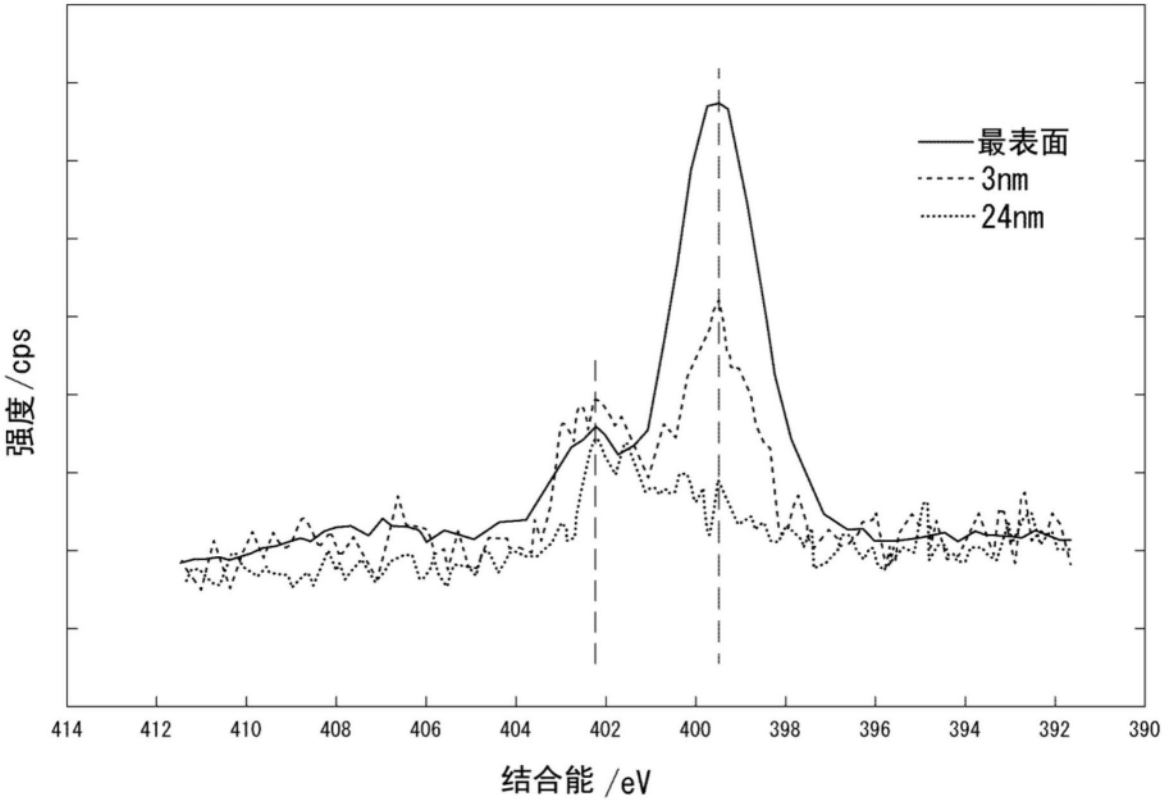


图3

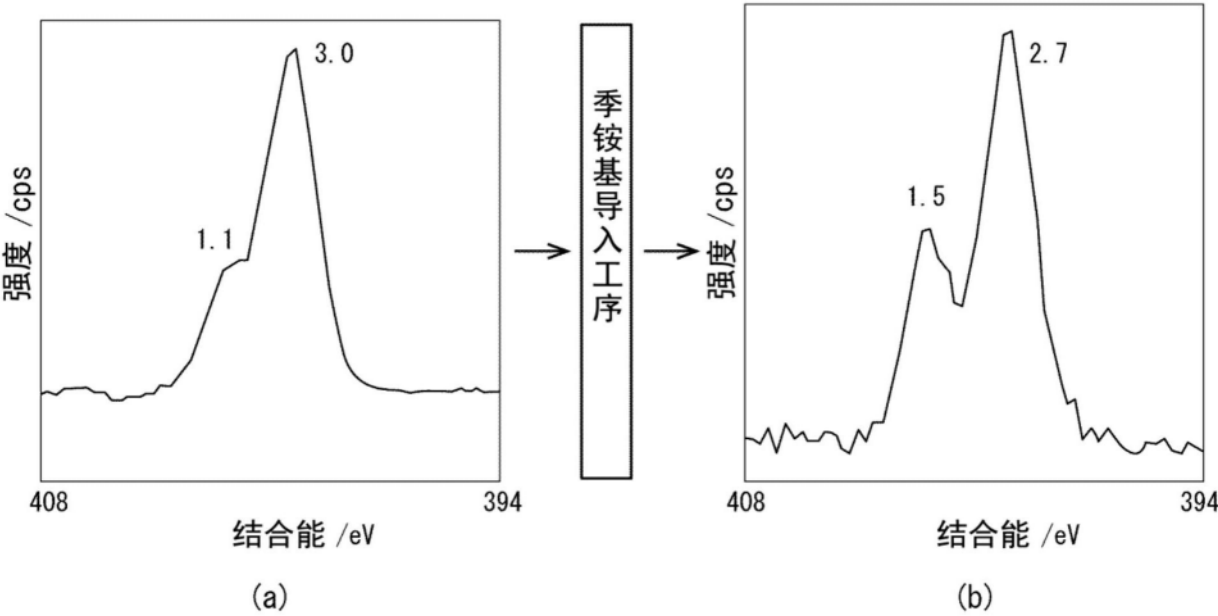


图4

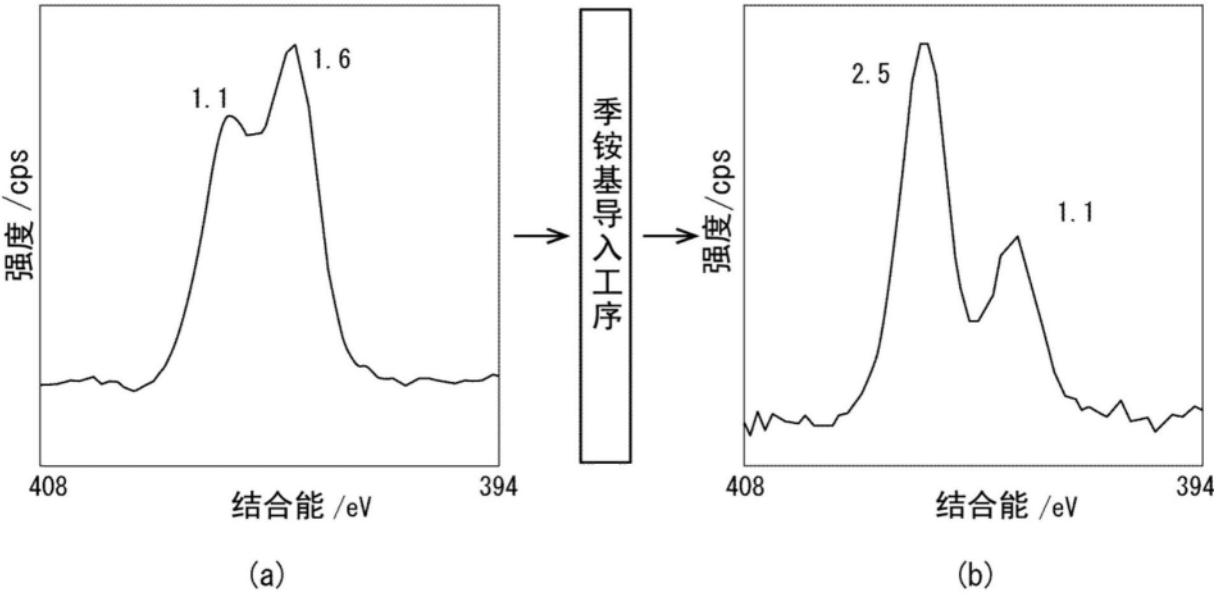


图5