



小西化学工業株式会社

## 機能性スルホン化ポリマーの開発と用途展開

坂田 和歌子, 盈 智典

従来のスルホン化技術は、芳香族ポリマーをスルホン化すると、反応が進むにつれてポリマーの分子量が低下するという問題があった。当社は、芳香族ポリマーの新規スルホン化方法を開発し、スルホン酸基導入率と分子量低下防止の両立に成功した。また、水処理膜、レドックス・フロー電池の電解質膜としての性能を評価したので紹介する。

キーワード：スルホン化, 芳香族ポリマー, ポリエーテルスルホン, 水処理膜, 電解質膜

## 1 はじめに

スルホン酸基(-SO<sub>3</sub>H)で置換された化合物(スルホン化合物)は、古くから合成中間体・界面活性剤等に使用されている。近年は固体高分子形燃料電池用電解質膜、有機EL用電荷輸送材料、さらには水処理用分離膜などの新たな機能性材料として注目され、それらを用途としたスルホン化合物の対象はモノマーからポリマーへと変遷してきた。当社は創業当初から得意とするスルホン化技術を生かし、芳香族ポリマーへの新規スルホン化法を開発した。そして、得られたスルホン化ポリマーの用途開発として、水処理膜及びレドックス・フロー電池用電解質膜を作製し、それらの性能を評価した結果を紹介する。

## 2 芳香族ポリマーの新規スルホン化法

## 2.1 背景

ポリマーをスルホン化する従来法として、1,2-ジクロロエタン、塩化メチレン、クロロホルム等の塩素化炭化水素溶媒中でスルホン化する方法、及び硫酸を溶媒としてスルホン化する方法が知られている<sup>1~4)</sup>。

しかしながら、溶媒として塩素化炭化水素を用いる方法では、得られるポリマーの分子量が低下する。加えて、反応物が反応器壁及び攪拌翼に付着すること

で、反応容器から生成物の取り出しが容易でない。これらの理由により、工業化が困難とされてきた。さらに、塩素化炭化水素は毒性が強く、環境面での規制も厳しい。一方、溶媒として硫酸を用いる方法においても、上記と同様に得られるポリマーの分子量低下が大きいという問題があった。そこで当社は、上記の問題を解決するため、新規スルホン化法を開発を検討した。

## 2.2 新規スルホン化法の開発

新規スルホン化法の特徴は、芳香族ポリマーとスルホン化剤を、スルホラン等のスルホニル基(-SO<sub>2</sub>-)を含有する化合物の存在下でスルホン化させることである。この手法により、分子量を低下させることなく、高いスルホン酸基導入率を実現することに成功した<sup>5)</sup>。例えば、ポリエーテルスルホン(PES)をスルホン化したスルホン化ポリエーテルスルホン(以下、「S-PES」という)(**図1**)は、分子量を低下させることなく、最大35%までスルホン酸基を導入することが可能となった(**表1**)。**表2**に、新製法で合成したS-PESの品質一例を示す。

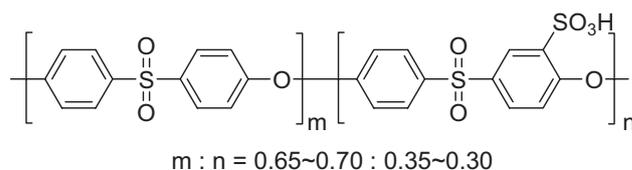


図1 スルホン化ポリエーテルスルホン(S-PES)の構造

Development and Application of Functional Sulfonated Polymer

Wakako SAKATA 小西化学工業株式会社 研究部 研究グループ チームリーダー (〒641-0007 和歌山市小雑賀 3-4-77)  
Tomonori MITSURU 小西化学工業株式会社 研究部 研究グループ グループマネージャー

表 1 新製法及び従来法で合成した S-PES の比較

	新製法	従来法 1	従来法 2	原料	目標
スルホン酸基導入率 <sup>※</sup>	35%	9%	30%	-	30 ~ 35%
重量平均分子量 (Mw)	130,000	100,000	20,000	100,000	100,000 ~ 150,000

※：ポリマー 1 ユニット当たりのスルホン酸基導入率

表 2 新製法で合成した S-PES の品質一例

項目	品質一例	分析方法
外観	淡褐色粉末	目視
スルホン酸基導入率	30 ~ 35%	自動滴定
重量平均分子量 (Mw)	100,000 ~ 150,000	GPC (ポリスチレン換算)
水分	≤ 3%	カールフィッシャー

さらに、本製法では反応前後の溶液が均一であることから、攪拌翼や釜壁に生成物が付着して取り出せなくなる心配は無く、工業化が容易である。また、塩素系溶媒を使用していないため、環境に低負荷であるといえる。新製法の利点を以下にまとめる。

- 幅広い品質設計が可能
- 均一系反応で工業化が容易
- 環境低負荷

新製法を用いれば、PES の他、ポリスルホン(PESU)、ポリフェニルスルホン(PPSU)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリカーボネート(PC)、ポリエーテルイミド(PEI)においても、分子量が低下することなくスルホン化が可能であった。

### 3 水処理膜への応用

#### 3.1 背景

近年、分離膜は浄水処理、排水処理等の水処理分野

に限らず、食品産業分野など様々な方面で利用されている。中でも PES は、優れた耐熱性・耐薬品性・高い機械的特性により、ウイルスやタンパク質・細菌等をろ過する膜として市販されている。しかし PES は、ある程度疎水性であるために、原水中に含まれる有機物などが疎水性の膜表面や細孔内に付着・堆積する“ファウリング”が生じ、膜差圧が上昇する。その結果、膜の薬品洗浄や交換頻度の増加が問題となっている。

上記の理由から、膜表面の親水性を高めるため、表面グラフト化、表面コーティング、埋め込み等のアプローチが広く研究されている<sup>6,7)</sup>。そこで本研究では、当社で開発した S-PES を用いて、S-PES/PES ブレンド平膜及び中空糸膜モジュールを作製し、物性・性能を評価した。

#### 3.2 S-PES/PES 平膜の物性評価

3 種類の異なる分子量(Mw) の S-PES を用い、2 種類のブレンド率で製膜した(表 3)。得られた膜の走査

表 3 平膜の作製条件

平膜名称	S-PES	S-PES の分子量 (Mw)	スルホン酸基導入率	SPES/PES の重量比	ポリマー濃度
PES-23	-	-	-	0/1	23 wt%
L-23-10	L	45,000	30%	1/9	
M-23-10	M	110,000	30%		
H-23-10	H	141,000	30%		
L-23-30	L	45,000	30%	3/7	
M-23-30	M	110,000	30%		
H-23-30	H	141,000	30%		

作製方法：PES 及び S-PES をジメチルアセトアミド(DMAc)に溶解させ、バーコーターで 200 μm 厚みになるようにガラス板に塗布した。その後純水に浸漬し洗浄した。PES は分子量(Mw) 58,000 のグレードを使用した。

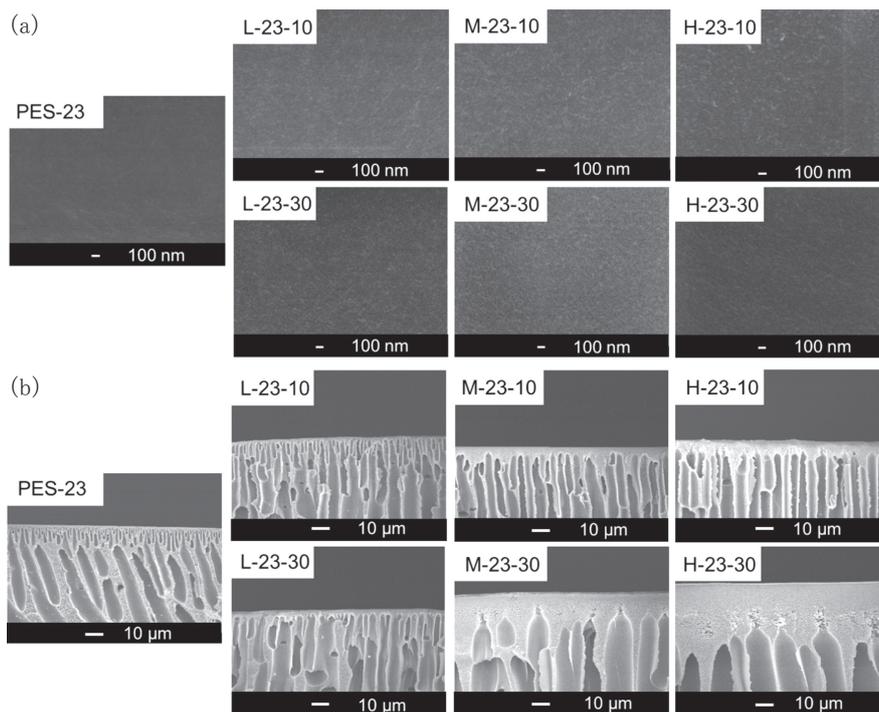


図2 PES及びS-PES/PESブレンド膜の(a)表面、(b)断面のSEM観察結果

電子顕微鏡(SEM)観察結果を図2に示す。機械的物性を調べるため、引張強度を測定した。結果、PESにS-PESをブレンドすることで強度が低下したものの、新製法にてスルホン化した高分子量のS-PES(H, M)は、従来法でスルホン化した低分子量のS-PES(L)に比べ、S-PES/PESブレンド膜の強度が高くなった(図3)。

また、膜表面の親水性を評価するため、水中空気接触角を測定した。S-PES/PESブレンド膜は、PES膜よりも接触角が大きくなり、膜表面の親水性が強くなっ

た(図4)<sup>8)</sup>。

### 3.3 S-PES/PES中空糸膜モジュールの性能評価

PES及びS-PES/PESブレンド中空糸膜は、中空糸膜製造装置を用いて作製した。作製条件を表4に、中空糸膜の断面及び表面のSEM観察結果を図5示す。得られた中空糸膜を用いて膜モジュールを作製した(図6)。中空糸膜モジュールの透水性能を表5に示す。

次に、S-PESによる親水化の効果を確認するため、クロスフローろ過法により、モデルファウラント(ア

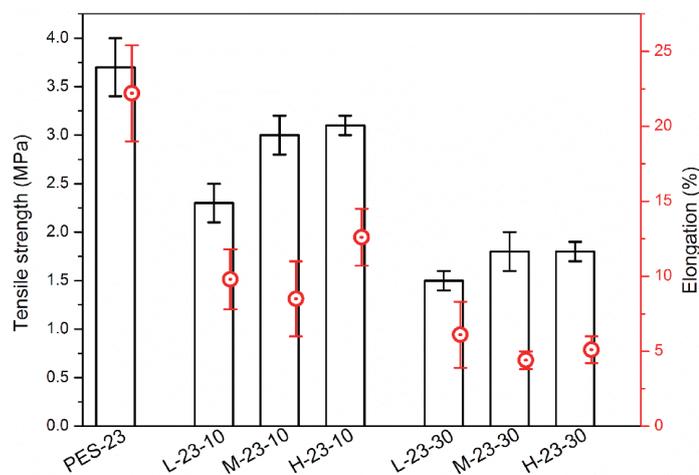


図3 PES及びS-PES/PESブレンド膜の引張強度測定結果

□, Tensile strength; ●, Elongation

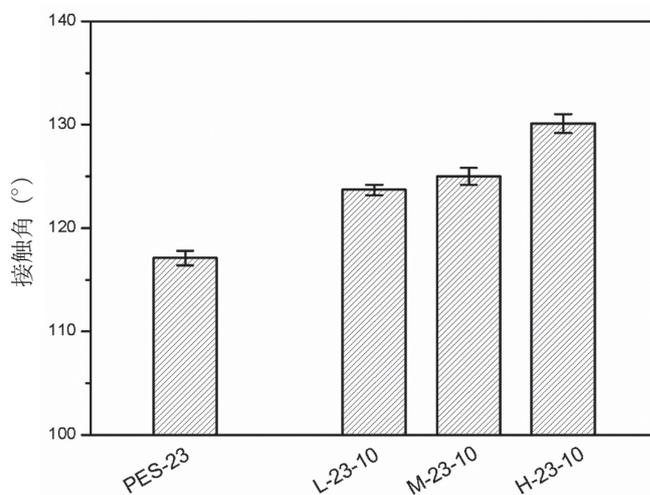


図4 PES及びS-PES/PESブレンド膜の接触角測定結果

表 4 中空糸膜の作製条件

中空糸膜名称	S-PES	S-PES/PES の重量比	ポリマー濃度
M22-0	-	0/1	22 wt%
M20-10	M	1/9	20 wt%

作製方法：PES 及び S-PES をジメチルアセトアミド(DMAc)に溶解させ、中空糸膜製造装置を用いて純水中に吐出し洗浄後、巻き取った。

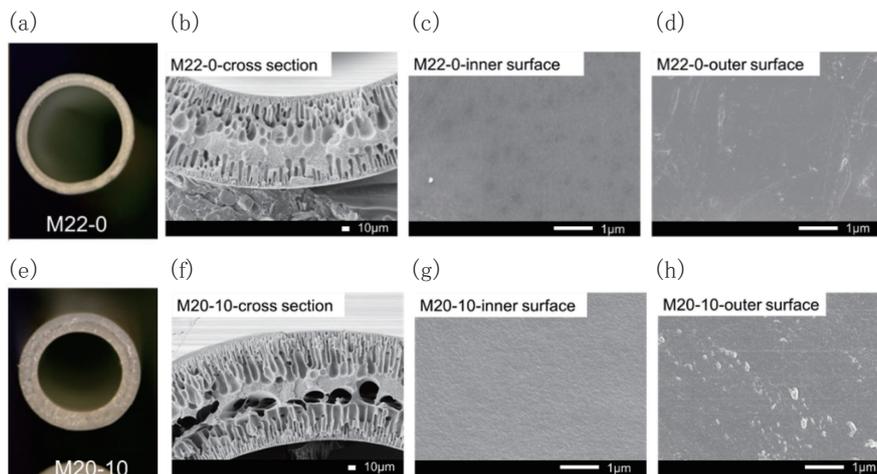


図 5 PES 及び S-PES/PES ブレンド中空糸膜の断面及び表面の SEM 観察結果 (a) (b), M22-0 断面; (c), M22-0 内表面; (d), M22-0, 外表面; (e) (f), M22-10 断面; (g), M22-10 内表面; (h), M22-10 外表面

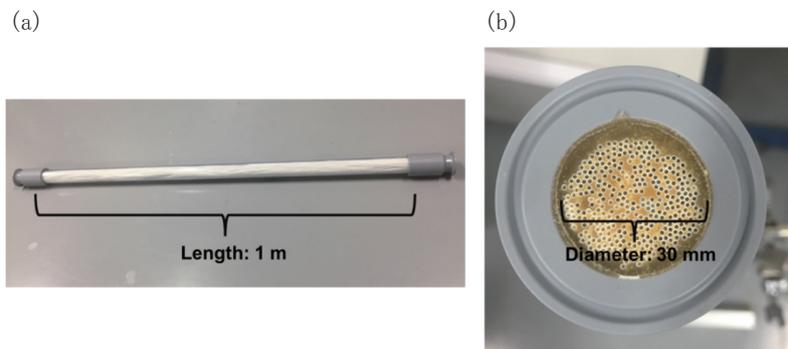


図 6 中空糸膜モジュールの(a)全体, (b)透過液出口の写真

表 5 中空糸膜モジュールの透水性能

膜モジュール名称	中空糸の本数 (本)	外側の表面積 (area/m <sup>2</sup> )	透水量 (L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> )
MD22-0	346	0.957	102
MD20-10	299	0.819	56

ルギン酸, フミン酸, ウシ血清アルブミン(BSA))を中空糸膜モジュールに供給した。その結果, S-PES/PES ブレンド膜は PES 膜に比べ, 透水量の減少率が小さく, 膜が汚染されにくくなった(図 7)。実際の河

川水で試験したところ, S-PES/PES 膜はほとんど汚染されることなく, 優れた耐ファウリング性を示した(図 8)<sup>9)</sup>。

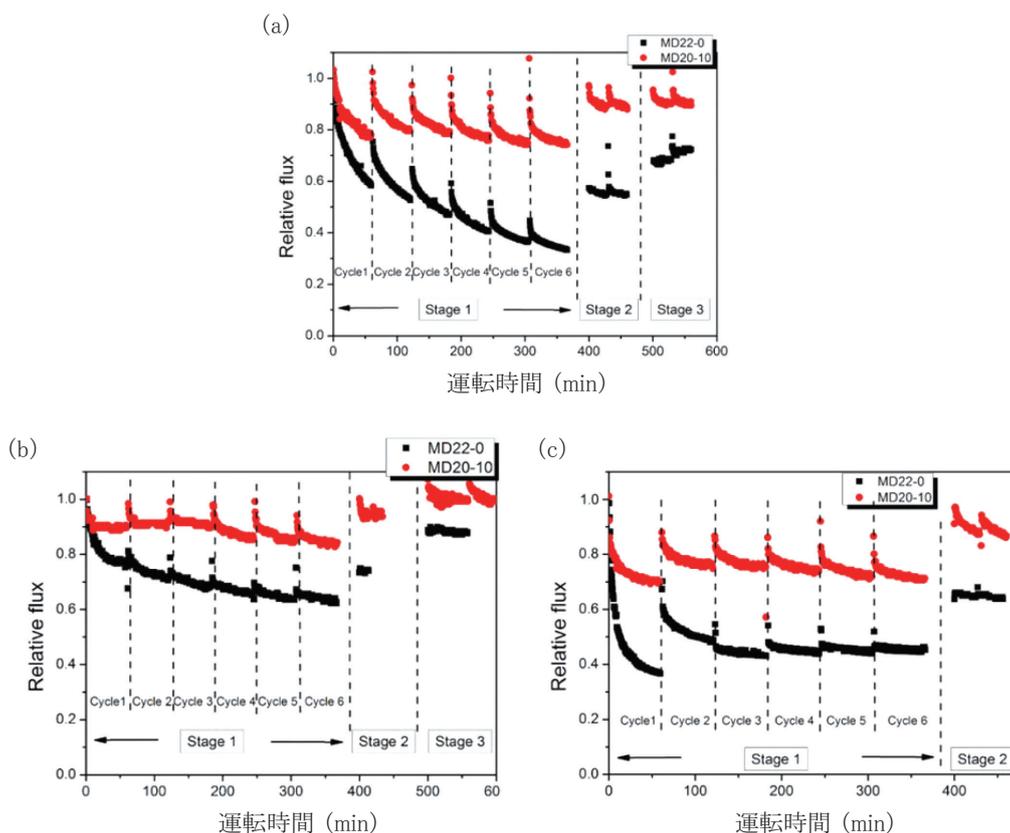


図7 モデルファウラント((a)アルギン酸, (b)フミン酸, (c)ウシ血清アルブミン(BSA); 各 100 ppm)を使用した中空糸膜モジュールの耐ファウリング性試験結果(Stage 1; サイクル毎に逆洗 30 秒, 通気 10 秒: Stage 2; 逆洗 1 分, 通気 30 秒: Stage 3; 1,000 ppm 次亜塩素酸ナトリウム, 1 mM 水酸化ナトリウム水溶液に 3 日間浸漬)

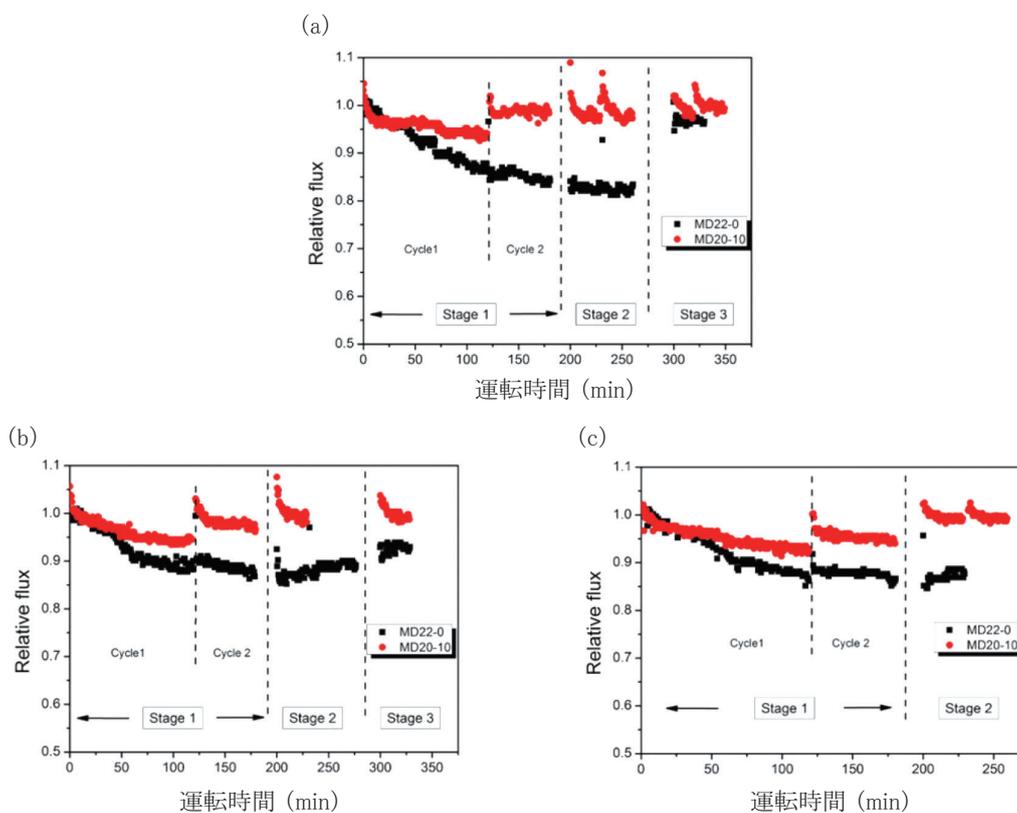


図8 河川水((a)淀川, (b)加古川, (c)瀬田川)を使用した中空糸膜モジュールの耐ファウリング性試験結果

## 4 レドックス・フロー電池用電解質膜への応用

### 4.1 背景

近年、エネルギー効率や環境性に優れた新しい二次電池が注目を集めている。特に、太陽光や風力などの自然エネルギーを貯蔵するため、大型の二次電池が強く求められている。中でも、バナジウム系レドックス電池は充放電サイクル耐性や安全性に優れるため、大型の二次電池に最適である。

現在一般に使用されている電解質膜は、米国デュポン社製 Nafion® に代表されるようなスルホン酸基を導入したパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーである。しかし、非常に高価であることが広範囲での実用化を妨げていると考えられる。また、難燃性で環境負荷の大きいフッ素を含んでいるため、材料のリサイクルが困難であることも、コスト低減が進まない一因となっている。

上記課題の解決方法として、芳香族ポリマーにスルホン酸基を導入した炭化水素系材料が検討されている<sup>10)</sup>。本研究では、S-PES の緻密膜を作製し、レドックス・フロー電池用電解質膜としての性能を評価した。

### 4.2 S-PES 電解質膜の性能評価

表 6 の条件で S-PES 膜を作製し、次の項目について、Nafion® (NR211) 膜、S-PEEK 膜と比較した(表 7)。

#### ①膜耐久性試験

3 種類の膜を、0.2 M の 5 価バナジウムイオン(V<sup>5+</sup>)を含む 5 M 硫酸水溶液中、40°C で 2 ヶ月間浸漬・振とうした。S-PES 膜は、Nafion® 膜と同様に、2 ヶ月後、溶液中のバナジウムイオン濃度に変化は無かった。一

方、S-PEEK 膜は溶液中の 4 価バナジウムイオン(V<sup>4+</sup>)濃度が増加したことから、S-PEEK が酸化により劣化したことが示唆された。

#### ②膜抵抗・伝導率測定

S-PES 膜は Nafion® 膜に比べ、2 倍近く膜抵抗が高くなった。膜抵抗が高いとセル電圧が高くなり、電極など、他部材の劣化を加速する可能性があるため、膜抵抗の低下は今後の課題である。

#### ③クロスオーバー試験

実際の運転では、電解質膜で隔てた両側の電解液が徐々に混合してしまうクロスオーバーが起こり、その抑制が課題となる。本試験は、S-PES 膜のイオン選択性を評価するため、片側に V<sup>4+</sup>、3 M 硫酸水溶液、反対側に 3 M 硫酸水溶液を流通させ、V<sup>4+</sup> の濃度変化を追跡した。結果、S-PES 膜の V<sup>4+</sup> の拡散係数(濃度変化率)は、Nafion® 膜の 1/5 倍程度となり、優れた性能を示した。

## 5 総括

芳香族ポリマーの新規スルホン化法は、これまで不可能と考えられてきた品質設計や工業化を可能にした。

水処理膜の性能評価において、S-PES を PES にブレンドすることで、膜表面が親水化され、優れた耐ファウリング性を示した。電解質膜評価では、S-PES 膜は Nafion® 膜に対し、膜抵抗・伝導率は及ばなかったが、クロスオーバー試験では 5 倍程度優位性のある結果が得られた。

表 6 レドックス・フロー電池用電解質膜の作製条件

	S-PES の分子量 (Mw)	スルホン酸基 導入率	S-PES 濃度
S-PES 膜	111,000	35%	31 wt%

作製方法：S-PES をジメチルアセトアミド(DMAc)に溶解させ、ガラス板に 50 μm 厚みになるように塗布した。100°C で 1 時間、150°C で 1 時間乾燥し、室温まで冷却後、膜をガラス板から剥離した。

表 7 S-PES 膜、Nafion® 膜、S-PEEK 膜のレドックス・フロー電池用電解質膜の評価結果

	膜耐久性 (溶液中の V <sup>4+</sup> 濃度増加率)*	膜抵抗	伝導度	クロスオーバー (V <sup>4+</sup> の拡散係数)
S-PES 膜	1.0	0.5 Ω cm <sup>2</sup>	0.6 S/cm	1.1 × 10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> /min
Nafion® (NR211) 膜	1.0	0.3 Ω cm <sup>2</sup>	0.8 S/cm	4.8 × 10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> /min
S-PEEK 膜	3.7	-	-	1.1 × 10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> /min

※：紫外可視吸収スペクトルにて相対比較。ブランクを 1.0 とした。

## 謝辞

水処理膜の評価及び論文発表頂いた神戸大学大学院工学研究科 先端膜工学センター 教授 センター長 松山秀人先生，加藤典昭学術研究員をはじめ，研究室の皆様に謝辞申し上げます。また，レドックス・フロー電池用電解質膜の性能を評価頂いた国立研究開発法人産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 省エネルギー研究部門 エネルギー貯蔵技術グループ 佐藤縁研究グループ長，大平昭博主任研究員に謝辞申し上げます。

(2019年5月7日受付)

## 文 献

- 1) 特開昭 59-196322.
- 2) 特開 2001-261818.
- 3) 特開平 2-208322.
- 4) 特開 2007-42561.
- 5) 特許第 5824734 号 (2015).
- 6) D. Miller, D. Dreyer, C. Bielawski, D. Paul, B. Freeman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 4662 (2016).
- 7) D. Rana, T. Matsuura, *Chem. Rev.*, **110**, 2448 (2010).
- 8) L. F. Fang, H. Y. Yang, L. Cheng, N. Kato, S. Jeon, R. Takagi, H. Matsuyama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 11302 (2017).
- 9) L. F. Fang, N. Kato, H. Y. Yang, L. Cheng, S. Hasegawa, S. Jeon, H. Matsuyama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 4430 (2018).
- 10) X. Ya, C. Zhang, Y. Dai, W. Zheng, X. Ruan, G. He, *J. Membr. Sci.*, **544**, 98 (2017).