産業応用分野;逆浸透膜、研究分野;ゲル層分離構造、中性子手法;小角散乱

利用BL; BL15 大強度型中性子小中角散乱装置 (大観); Small and Wide Angle Neutron Scattering Instrument (TAIKAN)

Beam Time ;2.0日 / Allocated Beam Time 2.0日 / Requested Beam Time;2.0日

課題番号;2014B0336

課題名

逆浸透ポリアミド膜のネットワーク構造解析

Structural Analysis of Polyamide Reverse Osmosis Membranes

実験代表者;中田 克

所属: ㈱東レリサーチセンター

共同実験:東レ㈱

背景; 逆浸透(RO)膜は、水処理プラントで採用が進んでいる。工程の省エネ化のための透水性能の向上ばかりではなく、高品質の水を得るため、ホウ素などの人体や植物に有害な物質の除去性能の向上が望まれている。高ホウ素除去性能と省エネを兼ね備えたRO膜が商品化され普及している。RO膜の透過・分離性能を機能層の細孔径という観点から固体¹³C-NMR、分子動力学、陽電子消滅法で解析し、細孔径と除去率について一定の相関が得られている。しかし、これらの解析だけでは全てを説明することができていない。

中性子実験の必要性; 選択分離性を理解するためには、細孔によるふるい分けのみならず、溶質・溶媒とポリアミド機能層の相互作用について詳細に解析することが重要である。そのためには、水分子が機能層ポリアミドの架橋ネットワーク中での状態や、水との相互作用によるポリアミドの架橋ネットワーク構造の変化などの高次構造の情報を得る必要がある。種々の含水率の条件で軽水/重水混合比を変化させながらコントラスト変調中性子小中角散乱法が有効である。

<u>試料</u>;1. ポリアミド逆浸透膜から機能層である含水ポリアミド層のみ抽出し、グローブボックス内で重水素置換処理後、種々の湿度雰囲気で調整した含水ポリアミド $(C_3OH_{13}D_7O_7N_6/n-D_2O; n=3, 6, 11.5)$ 膜。2. 細孔径の異なる同様の含水(n=3, 6)膜中性子小角散乱(SANS);石英セルに封じた試料および重水をBL15(大観)で各試料2時間積算しプロファイルを得た。

実験結果: 各種補正後の中性子小角散乱(SANS)プロファイルを図1に示した。2時間の積算時間で十分なデータが得られた。 $Q \ge 0.5\,\text{\AA}^{-1}$ を非干渉性散乱による寄与によるバックグラウンドであると仮定して非干渉性散乱の寄与を除去した SANSプロファイルを図2に示した。図2 $00.03 \le Q \le 0.1\,\text{Å}^{-1}$ のI(Q)が $I(Q) \propto Q^{-4}$ の直線となっており、水とポリアミドがシャープな界面を形成していることを示唆している。また、 $Q = 0.5\,\text{Å}^{-1}$ のピークは約 $12\,\text{Å}$ に相当する相関構造が存在することを示している。

Q≥0.006Å-1の範囲のデータを Debye-Bueche式でフィッティングした結 果も図2に示した。試料1ではn=3および n=6の試料では約145Å、n=11.5では約 100Åの相関長であるとの結果が得られ た。

Q=0.5 Å ¹付近に観測されたピークやQ≤0.1 Å ¹範囲の詳細な解析のためには非干渉性散乱の寄与を実験的に評価することが必要であり、そのためには偏極フィルターを活用した偏極解析実験が有効である。偏極フィルターの早期整備を望む。

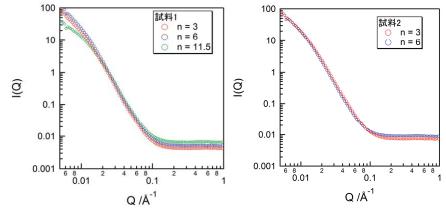


図1. 散乱強度I(Q)の含水量依存性

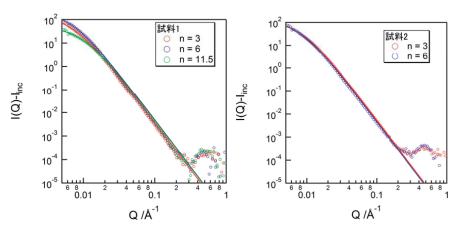


図2. 非干渉性散乱寄与除去後の散乱プロファイルとdebye-Bueche式による解析結果

