

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-193407

(P2016-193407A)

(43) 公開日 平成28年11月17日(2016.11.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1D 59/30 (2006.01)</b>	BO1D 59/30	2G188
<b>G21F 9/12 (2006.01)</b>	G21F 9/12 512J	
<b>BO1J 39/18 (2006.01)</b>	G21F 9/12 512A	
<b>BO1J 41/12 (2006.01)</b>	BO1J 39/18 110	
<b>BO1J 47/12 (2006.01)</b>	BO1J 41/12 110	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-74634 (P2015-74634)  
 (22) 出願日 平成27年3月31日 (2015.3.31)

(71) 出願人 000000099  
 株式会社 I H I  
 東京都江東区豊洲三丁目1番1号  
 (71) 出願人 505374783  
 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
 茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地  
 1  
 (71) 出願人 000198330  
 株式会社 I H I シパウラ  
 長野県松本市石芝一丁目1番1号  
 (74) 代理人 100093861  
 弁理士 大賀 真司  
 (74) 代理人 100129218  
 弁理士 百本 宏之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放射性物質濃縮装置用イオン交換膜

(57) 【要約】

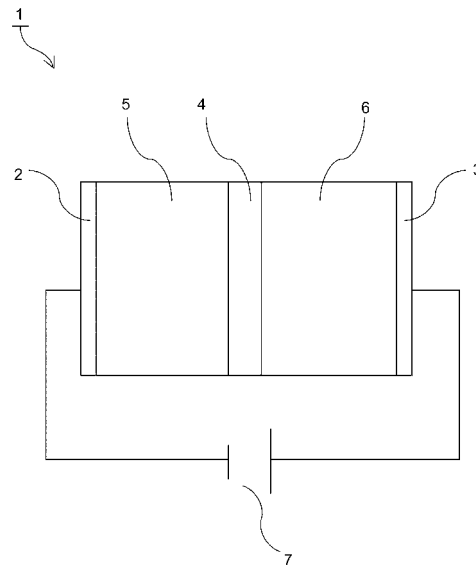
【課題】

放射性物質存在下での劣化が抑制され、製品寿命が長い放射性物質濃縮装置用イオン交換膜を提供する。

【解決手段】

芳香族炭化水素系高分子樹脂の主鎖及び/又は該芳香族炭化水素系高分子樹脂に形成されたグラフト鎖にイオン交換基を結合させてなる、放射線環境下にて使用するイオン交換膜である。ポリエーテルエーテルケトン主鎖及び/又はポリエーテルエーテルケトンに形成されたグラフト鎖にイオン交換基を結合させてなるイオン交換膜である。無機フィラーを含有する芳香族炭化水素系高分子樹脂の主鎖及び/又は該芳香族炭化水素系高分子樹脂に形成されたグラフト鎖にイオン交換基を結合させてなるイオン交換膜である。上記放射性物質は、トリチウムと、セシウムと、ストロンチウムと、ヨウ素とからなる群のうちいずれか一つ以上である。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

芳香族炭化水素系高分子樹脂の主鎖及び／又は該芳香族炭化水素系高分子樹脂に形成されたグラフト鎖にイオン交換基を結合させてなる、放射線環境下にて使用するイオン交換膜。

**【請求項 2】**

ポリエーテルエーテルケトン又はポリエーテルケトンの主鎖及び／又は該ポリエーテルエーテルケトン又はポリエーテルケトンに形成されたグラフト鎖にイオン交換基を結合させてなる、放射線環境下にて使用するイオン交換膜。

**【請求項 3】**

無機フィラーを含有する芳香族炭化水素系高分子樹脂の主鎖及び／又は該芳香族炭化水素系高分子樹脂に形成されたグラフト鎖にイオン交換基を結合させてなるイオン交換膜。

**【請求項 4】**

放射性物質が、トリチウムと、セシウムと、ストロンチウムと、ヨウ素とからなる群のうちいずれか一つ以上である請求項1に記載の放射性物質濃縮または分離装置用、もしくは放射線環境下にて使用するイオン交換膜。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、放射性物質濃縮装置に使用されるイオン交換膜に関する。

**【背景技術】****【0002】**

海洋、河川、湖沼、地下水等の水資源利用や安全性調査のため、水資源に含有される放射性物質のモニタリングが行われる。放射性物質のモニタリングは、水資源に含有されるトリチウムの濃度測定により行われる。水資源から採取される試料水のトリチウム濃度は極めて低く、測定機器の検出下限値と同程度である場合がある。そのため、トリチウム濃度測定前にトリチウムの濃縮処理を行い、測定精度の向上が図られる（特許文献1）。

**【0003】**

トリチウムの濃縮処理方法としては、試料水を電気分解する電気透析法が一般的である。電気透析法は、陽極室と、陰極室と、陽極室と陰極室との間に配置されるイオン交換膜とを含む電解セルを備える放射性物質濃縮装置を用いる。該放射性物質濃縮装置においては、陽極室に供給された試料水が電気分解されることにより、イオン交換膜を介して、陰極室に放射性物質を濃縮させた水が浸出する。これによりトリチウムを濃縮させた水を得ることができる。

**【0004】**

上記の放射性物質濃縮装置においては、電解機能が使用開始時と比較して2割程度低下した場合、イオン交換膜の劣化が進んだと判断してイオン交換膜を交換する。従来、イオン交換膜の材料として、フッ素系樹脂が用いられる（特許文献2）。しかしフッ素系樹脂は耐放射線性が低いため、フッ素系樹脂を用いて製造したイオン交換膜は製品寿命が短い。また、フッ素系樹脂を用いて製造したイオン交換膜は、イオン交換基の結合量が増加するに従い膜が液状化しやすくなり、機械的強度が低下する。

**【0005】**

フッ素系樹脂に代わるイオン交換膜の材料として、芳香族炭化水素系高分子樹脂が提案される。とりわけポリエーテルエーテルケトン（PolyEtherEtherKeton, PEEK）は、耐放射線性が高い材料として注目される。しかし、放射性物質濃縮装置に適用するイオン交換膜として、ポリエーテルエーテルケトンを用いたものは見出されていない。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0006】**

【特許文献 1】特開2010-6637号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2008-231458号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、放射性物質存在下での劣化が抑制され、製品寿命が長い放射性物質濃縮装置用イオン交換膜を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、芳香族炭化水素系高分子樹脂の主鎖及び/又は該芳香族炭化水素系高分子樹脂に形成されたグラフト鎖にイオン交換基を結合させてなる、放射線環境下にて使用するイオン交換膜である。本発明は、ポリエーテルエーテルケトン主鎖及び/又はポリエーテルエーテルケトンに形成されたグラフト鎖にイオン交換基を結合させてなる、放射性物質濃縮または分離装置用イオン交換膜である。上記放射性物質は、トリチウムと、セシウムと、ストロンチウムと、ヨウ素とからなる群のうちいずれか一つ以上である。

10

【発明の効果】

【0009】

本発明は、放射性物質存在下での劣化が抑制され、製品寿命が長い。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】放射性物質濃縮装置及び放射性物質分離装置の概略図である。

20

【図2】本発明のイオン交換膜の例の引張強度の測定結果を示す図である。

【図3】本発明のイオン交換膜の例の導電率の測定結果を示す図である。

【図4】本発明のイオン交換膜の例のイオン交換容量の測定結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の放射性物質濃縮装置用のイオン交換膜（以下、イオン交換膜と記載する場合がある。）は、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）の主鎖及び/又はPEEKに形成されたグラフト鎖にイオン交換基を結合させてなる。耐放射線性が高いPEEKを基材として用いることにより、本発明は、放射性物質存在下においても劣化が少ない。すなわちPEEKの特性のひとつである機械的強度が保持される。またPEEKは耐強アルカリ性に優れる点でもイオン交換膜に好適な材料である。

30

【0012】

本発明は、耐放射線性が高いPEEKにイオン交換機能を付与して、イオン交換膜とすることでイオン交換膜の耐放射線性を向上できる。これによりイオン交換膜の放射性物質存在下での劣化を抑制できる。すなわち本発明は製品寿命が長い。本発明の製品寿命は、下記の方法で測定する引張強度で評価できる。放射線照射線量の増加に対する引張強度の低下率が少ないほど製品寿命が長い。

【0013】

[引張強度の測定方法]

引張強度試験は、市販の引張試験機を用いて行う事ができる。試験条件などは、JIS K 7127に準拠して行われる。放射線照射量としては実際の使用環境を考慮して、500kGyまでの範囲を使用して照射を実施される場合が多い。芳香族炭化水素系高分子樹脂に照射する放射線の種類としては、 $\gamma$ 線、X線、電子線、イオンビーム、紫外線等を例示できる。電子線は、ラジカル生成が容易なため好ましく用いられる。

40

【0014】

放射線照射開始時の引張強度 $T_0$ と、所定の放射線照射線量を照射後の引張強度 $T_1$ とを比較して、下記式(1)により算出される引張強度の低下率が、10%未満である場合は、放射性物質濃縮装置に使用可能な状態であると評価できる。10%以上場合は、使用できない状態にまで劣化したと評価でき、放射性物質濃縮装置用イオン交換膜の交換時期が到来したと判断される。

50

## 【数 1】

$$\text{引張強度の低下率 (\%)} = 100 \times (T_0 - T_1) / T_0 \quad (1)$$

## 【0015】

本発明は、上記の測定方法により測定した引張強度の低下率が、照射線量が少なくとも500K Gyになるまで5%未満を維持し、好ましくは3%未満である。

## 【0016】

本発明で用いられるPEEKに、粘土鉱物、金属酸化物、カーボン、ラジカルスカベンジャー等をフィラーとして含有させてもよい。これにより、本発明のイオン交換容量や、導電性や、ラジカル耐性等の所望の機能をさらに向上できる。フィラーの具体例としてはタルク、モンモリロナイト、カオリナイト、パイロフィライト、ゼオライト、二酸化ケイ素、アルミナ、酸化チタン、二酸化マンガン、酸化銅、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレン、酸化セシウムと、セシウムイオン（セシウムイオン塩を含む）と、ジルコニウムイオン（ジルコニウム塩を含む）と、スルホン化されたカーボンナノ構造体（スルホン化フラーレン、スルホン化カーボンナノチューブ、スルホン化カーボンブラックなどを含む）と、スルホン酸基を有するイオン交換樹脂等が挙げられる。

## 【0017】

上記のフィラーの好適な含有量は、フィラーの種類により詳細には異なるが、PEEK100質量部に対し、0.1質量部以上50質量部以下の範囲内になることが好ましく、0.5質量部以上40質量部以下になることがより好ましい。フィラーの含有量が0.1質量部未満の場合、所望の機能を向上させることができない。フィラーの含有量が50質量部を超える場合、基材中のPEEKの含有量が相対的に低下するためイオン交換膜の機械的強度が低下する。またフィラーの含有量を増加させても有意な機能向上が認められない場合がある。

## 【0018】

本発明にイオン交換機能を付与するイオン交換基としては、カチオン交換基とアニオン交換基とのいずれでもよい。結合されるカチオン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基等が挙げられ、より好ましくはスルホン酸基が選択される。アニオン交換基としては、アンモニウム基が結合される。イオン交換膜のイオン伝導性向上の観点からは、イオン交換基の含有量が多いほど好ましい。具体的には、少なくともイオン交換膜のイオン交換容量が1mmol/g以上になるように含有させることが好ましく、2mmol/g以上になるように含有させることがより好ましい。本発明のイオン交換容量の現実的な上限は、3~4mmol/gである。

## 【0019】

イオン交換基は、PEEKの主鎖とグラフト鎖とのいずれに結合されてもよく、主にグラフト鎖に結合されることが好ましい。これによりPEEKの疎水性部分へのイオン交換基の結合を抑制すると同時にイオン交換基の含有量を増加できる。すなわちイオン交換膜の機械的強度の保持とイオン交換容量の向上とを両立できる。ただし本発明は、基材を構成するPEEKの主鎖にイオン交換基が結合される構造を排除しない。

## 【0020】

グラフト鎖にイオン交換基を結合させる本発明の製造方法の例として、放射線グラフト重合法が挙げられる。放射線グラフト重合法を適用することで、上記の好ましいイオン交換容量を得られる。ただし、本発明の製造方法は、放射線グラフト重合法に限定されない。

## 【0021】

放射線グラフト重合法を適用して本発明を製造する場合、まずPEEKを成膜して作製した基材と所定のビニルモノマーとを反応させてグラフト鎖を形成することが好ましい。その後、基材に放射線を照射してラジカルを生成させ、該ラジカルとイオン交換基を含有するイオン交換基含有モノマーとを反応させることにより、基材のグラフト鎖にイオン交換基を結合できる。本発明は、耐放射線性が高いPEEKを基材とする。そのため放射線グラフト

重合法を用いても、製造時に基材が劣化しない。

【0022】

本発明のイオン交換基は主にグラフト鎖に結合させるため、グラフト率が高いほどイオン交換基の含有量を向上させることができる。したがってPEEKのグラフト率は高いほど好ましい。具体的なグラフト率としては、50%以上が好ましく、70%以上がより好ましい。グラフト率が50%未満の場合、イオン交換基の結合量が少なくなり、イオン交換容量が不十分になる。なおグラフト率の現実的な上限は、140~180%である。

【0023】

本発明の膜厚は、100 $\mu$ m以上200 $\mu$ m未満が好ましく、100 $\mu$ m以上150 $\mu$ m未満がより好ましい。膜厚が200 $\mu$ mを超える場合、プロトン伝導性が低下する。100 $\mu$ m未満の場合、機械的強度が不十分になる。

10

【0024】

[イオン交換膜の製造方法]

本発明のイオン交換膜の製造方法例として、放射線グラフト重合法を用いる場合を説明する。該製造方法は、溶融させたPEEKを成膜して基材を作製する成膜工程と、基材にビニルモノマーをグラフト重合させる第一グラフト重合工程と、基材に放射線を照射し、イオン交換基含有モノマーをグラフト重合させる第二グラフト重合工程とを含む。

【0025】

[成膜工程]

本工程においては、PEEKを混練可能な粘度になるまで溶融させ、混練することが好ましい。混練温度は、用いられるPEEKの融点以上であればよく、350~400 が好ましい。混練回数は、例えば2軸混練押出機(例:パーカーコーポレーション社製HK25D)を使った場合、400~600rpmが好ましい。混練装置としては、上述の2軸混練押出機等、従来公知のものを用いることができる。

20

【0026】

上記のフィラーを添加する場合、混練時に添加することが好ましい。これによりフィラーをPEEKに均質に分散させることができる。フィラーは、本発明の作用効果を損なわない限り、1種を添加してもよく2種以上を添加してもよい。2種以上のフィラーの添加順序に制限はない。混練時、さらに架橋剤、増粘剤、分散剤等を添加してもよい。

【0027】

取扱性の観点から、混練終了後のPEEKはペレット化することが好ましい。またペレット化させたPEEKを再び溶融し、上記の混練工程を2~10回繰り返してもよい。これによりフィラーの分散性を向上できる。

30

【0028】

混練終了後のPEEKをシート加工機を用いて成膜する。シート成型時の処理温度は、350~450 が好ましい。成膜させたPEEKを急冷し、硬化させることで基材を作製できる。急冷時の処理温度は、PEEKの硬化温度より低く、好ましくは80~140 である。シート加工機としては、ダイコーター、Tコーターが用いられる。

【0029】

[第一グラフト重合工程]

本発明は、第二グラフト重合工程で行う放射線グラフト重合反応の前処理として、基材を構成するPEEKとビニルモノマーとをグラフト重合させ、PEEKにグラフト鎖を形成させることが好ましい。これによりイオン交換基含有モノマーのグラフト率を向上できる。

40

【0030】

具体的には、PEEKにビニルモノマーを重合させた後、上記のイオン交換基含有モノマーをグラフト重合させることが好ましい。ビニルモノマーの重合方法としては熱グラフト重合法が好ましく、他の方法としては、放射線グラフト重合法が挙げられる。

【0031】

熱グラフト重合法を適用する場合、まずビニルモノマーを分散させたビニルモノマー反応液を調製する。溶媒としては、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類

50

、トルエン、ヘキサン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、イソプロピルアミン、ジエタノールアミン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等の含窒素化合物等を例示できる。

【0032】

本発明で用いられるビニルモノマーは、所定のPEEKの主鎖にグラフト鎖を形成できるものであればよく、下記式(2)で表されるモノマーが例示される。

【化1】



(上記式(2)において、Xは、H、OH、F、Cl、または炭化水素である。Rは炭化水素及びその誘導体である。)

【0033】

式(2)で表されるモノマーとして、式(2)に含まれるRが、芳香環を含む炭化水素やカルボニル基やアミド基を有する炭化水素であるモノマーを例示できる。より具体的な例示としては、スチレンおよびその誘導体、アクリル酸およびその誘導体、アクリルアミド類、ビニルケトン類、アクリルニトリル類、ビニルフッ素系モノマー、またはこれらの多官能性モノマーが挙げられる。

【0034】

多官能性モノマーの具体例としては、ジビニルベンゼン、ビスビニルフェニルエタン、2,4,6-トリアリルオキシ-1,3,5-トリアジン、トリアリル-1,2,4-ベンゼントリカルボキシレート、トリアリル-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオン、ジビニルスルホン、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、フェニルアセチレン、ジフェニルアセチレン、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、ジアリルエーテル、ブタジエン、イソプテンが挙げられる。これらの多官能性モノマーは、熱グラフト重合性が高いため好ましい。またPEEKの主鎖に架橋構造を形成できるため、イオン交換膜の機械的強度を向上できる。

【0035】

上記のビニルモノマー反応液に基材を浸漬し、大気中で重合反応を行う。温度条件は、40~100℃が好ましい。反応終了後、グラフト鎖を形成させたPEEKからなる基材を不活性ガス雰囲気下又は大気中で乾燥させる。ビニルモノマーのグラフト率は、1~50%である。なおビニルモノマーのグラフト率は、基材の上記反応前の乾燥時重量( $W_1$ )と同反応後の乾燥時重量( $W_2$ )とを測定して下記式(3)により求めることができる。

【数2】

$$\text{ビニルモノマーのグラフト率} = (W_2 - W_1) / W_2 \times 100 \quad (3)$$

【0036】

[第二グラフト重合工程]

グラフト鎖を形成させたPEEKからなる基材に放射線グラフト重合法によりイオン交換基を結合させる。本工程では、基材を乾燥させた後、放射線を照射し、ラジカルを生成させる。PEEKに予めグラフト鎖を形成しておくことで、ラジカル生成量を向上させることができる。生成させたラジカルと、イオン交換基含有モノマーとを反応させて、PEEKにイオン交換基を結合させる。

【0037】

本発明で用いる放射線グラフト重合法の例として、前照射法と同時照射法とが挙げられる。前照射法とは、基材となるPEEKに放射線を照射後、イオン交換基を含有するモノマーを反応させる方法である。同時照射法とは、基材となるPEEKと、イオン交換基含有モノマーとに同時に放射線を照射して上記モノマーを反応させる方法である。本発明においては

10

20

30

40

50

、上記のいずれの方法を適用してもよい。ホモポリマーの生成量を抑制する観点からは前照射法を適用することが好ましい。

【0038】

さらに前照射法としてはポリマーラジカル法と、パーオキサイド法とが挙げられる。ポリマーラジカル法とは、PEEKのフィルムに不活性ガス雰囲気下で放射線を照射する方法である。パーオキサイド法とは、PEEKのフィルムを酸素存在下で照射する方法である。本発明においては上記のいずれの方法を適用してもよく、ポリマーラジカル法が好ましい。

【0039】

PEEKに照射する放射線の種類としては、 $\gamma$ 線、X線、電子線、イオンビーム、紫外線等を例示できる。 $\gamma$ 線、電子線は、ラジカル生成が容易なため好ましく用いられる。放射線照射線量は、1kGy以上500kGy以下が好ましく、5kGy以上100kGy以下がより好ましく、10kGy以上60kGy以下がさらに好ましい。1kGy未満の場合、グラフト鎖の形成が不十分になる。500kGyを超える場合、PEEKが破損する為、機械的強度が不十分になる場合がある。

10

【0040】

[イオン交換基含有モノマーの調製]

PEEKとイオン交換基含有モノマーとの反応は、溶媒にイオン交換基含有モノマーを分散させたイオン交換基含有モノマー反応液に、PEEKからなる基材を浸漬させて行うことが好ましい。これによりイオン交換基含有モノマーのホモポリマー化を抑制できる。

【0041】

所定のイオン交換基含有モノマーを溶媒に分散させたイオン交換基含有モノマー反応液を調製する。上記溶媒に分散させるイオン交換基含有モノマーは1種でもよく2種以上でもよい。所定の溶媒で上記のモノマーを希釈させることにより、ホモポリマーの生成を抑制できる。イオン交換基含有モノマーとしては、スチレンスルホン酸エチルエステル(ETSS)、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウムが好ましい。

20

【0042】

上記のイオン交換基含有モノマー反応液中のイオン交換基含有モノマーの濃度は、20~80容積%が好ましい。溶媒としては、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、トルエン、ヘキサン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、イソプロピルアミン、ジエタノールアミン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等の窒素含有化合物等を例示できる。

30

【0043】

上記のイオン交換基含有モノマー反応液に、PEEKを含む基材を浸漬し、空气中または不活性ガス雰囲気下で重合反応を行う。反応雰囲気中の酸素濃度は、ラジカルの失活を抑制する観点から低いほど好ましく、0.01容積%以下がより好ましい。0.01容積%を超えると、ラジカルが失活しグラフト率が低くなる。不活性ガスとしては窒素、アルゴン等が用いられる。

【0044】

重合時の温度条件は、40~100℃が好ましい。これによりホモポリマーの生成やラジカルの失活を抑制できる。上記の放射線グラフト重合工程によるイオン交換基含有モノマーのグラフト率は、好ましくは50~200%である。これにより上記の所望のイオン交換容量を備えるイオン交換膜を製造できる。

40

【0045】

なお、イオン交換基含有モノマーのグラフト率は、式(4)により求められる。式(4)において、 $W_2$ は、式(3)で用いた第一グラフト重合工程終了後の基材の乾燥時重量である。 $W_3$ は第二グラフト重合工程終了後の乾燥時重量である。

【数3】

$$\text{イオン交換基含有モノマーのグラフト率 (\%)} = 100(W_3 - W_2) / W_2 \quad (4)$$

50

【0046】

[イオン交換基有効化工程]

第二グラフト重合工程終了後の基材に結合されたイオン交換基を、洗浄、乾燥後、従来公知の方法で有効化させる。具体例としては、イオン交換膜を純水に90～95℃で浸漬させて加水分解処理を行い、イオン交換基をH型に変換する方法等が挙げられる。これにより本発明のイオン交換膜を製造することができる。

【0047】

本発明の製造方法により得られるイオン交換膜のイオン交換基は、0.2～3mmol/gであり、より好ましくは0.5～3mmol/gである。本発明のイオン交換膜は、PEEKを基材とするため、耐放射線性に優れる。そのためトリチウム等の放射性物質と接触させても長期間劣化しない。また機械的強度、耐強アルカリ性、耐薬品性に優れる。すなわち本発明は、製品寿命が長いイオン交換膜である。本発明のイオン交換膜は、耐放射線性に極めて優れるため、電気透析法を利用する放射性物質濃縮装置に好適である。

10

【0048】

本発明のイオン交換膜は、従来公知の電気透析法を行う放射性物質濃縮装置に適用できる。図1は、放射性物質濃縮装置および放射性物質分離装置の概略図である。当該装置は、放射性物質濃縮装置として使用でき、放射性物質分離装置としても使用できる。4のイオン交換膜は、6の陽極室と5の陰極室との間に配置されて電解セルを構成する。例として、放射性物質としてトリチウムを含有する放射性物質含有水を濃縮する場合を説明する。

20

【0049】

トリチウム含有水を6の陽極室に供給し、3の陽極と2の陰極との間に直流電源7により直流電流を流して電位差を与え、トリチウム含有水の電気分解を行うと、H<sub>2</sub>Oの分解が優先的に行われ、HTOやT<sub>2</sub>Oは、H<sub>2</sub>Oの分解により生成された水素イオンと共にイオン交換膜4を介して陰極室5へ移動する。そのため陰極室5には、トリチウムが濃縮された水が貯留される。

【0050】

本発明のイオン交換膜は、耐放射線性が高いため、放射線の照射線量が100kGyを超えてもほとんど劣化しない。そのため、上記の放射性物質濃縮装置に用いた場合、交換周期が極めて長く、半永久的に使用できる。

30

【実施例】

【0051】

本発明を、実施例を用いてさらに説明する。ただし本発明は以下に記載する実施例に限定されない。

【0052】

[実施例1]

(成膜工程)

混練装置内に、PEEK粉末を投入し、温度条件350℃以上でPEEK粉末を溶融させて混練した。混練は、パーカーコーポレーション社製の2軸混練押出機(HK25D)を用いた。混練時間終了後、PEEKをペレット化した。該ペレットを再び混練装置内に投入して溶融させ、さらに混練させた。得られたペレットを乾燥させた。

40

【0053】

乾燥させたPEEKペレットをシート加工機に投入し、温度条件400℃で加熱しながら、成膜し基材を作製した。得られた基材を、急冷し硬化させた。硬化後の基材の膜厚は、100μmであった。

【0054】

(第一グラフト重合工程)

基材を寸法2cm×3cmで切り出し、乾燥状態の重量を測定し、DVBモノマーとの反応前の基材の乾燥時重量(W<sub>1</sub>)とした。また成分重量比1:3でジビニルベンゼン(DVB)を1,4-ジオキサンに添加したDVB反応液を調製した。ガラス容器内で基材とDVB反応液とを大気中、90℃で反応させ、DVBモノマーをPEEKに重合させて、PEEKにグラフト鎖を形成させた。反

50



応終了後、基材をアルゴン雰囲気下、1時間乾燥させた。基材の乾燥状態の重量を測定し、DVBモノマーとの反応後の基材の放射線照射前の乾燥時重量 ( $W_2$ ) とした。

【0055】

(第二グラフト重合工程)

乾燥後の基材をガラス容器に入れ、アルゴン雰囲気下で30kGyの線を照射した。また、スチレンスルホン酸エチルエステル (ETSS) を1,4-ジオキサランに添加したETSS反応液を調製した。上記ガラス容器内で該ETSS反応液に基材を浸漬させた。その後、アルゴン雰囲気下、反応温度85℃で基材とETSS反応液とを24時間反応させ、ETSSモノマーをPEEKに重合させスルホン酸基を基材のPEEKに結合させた。

【0056】

(イオン交換基有効化工程)

ガラス容器内で、第二グラフト重合工程終了後の基材を、純水に95℃で浸漬させて加水分解処理を行い、実施例1のイオン交換膜を得た。

【0057】

[実施例2、実施例3]

混練装置内に、炭化水素系高分子樹脂としてのPEEK粉末と、機能性フィラーとしてのタルク粉末 (一次粒子径0.6 $\mu$ m) とを投入し、温度条件350℃以上でPEEK粉末を熔融させながらタルク粉末と混練した。PEEK粉末とタルク粉末との混練物におけるタルク粉末の含有率は10%とした。混練は、パーカーコーポレーション社製の2軸混練押出機 (HK25D) を用いた。混練時間終了後、タルクを含有させたPEEKをペレット化した。該ペレットを再び混練装置内に投入して熔融させ、さらにタルクとPEEKとを混練させた。上記のペレットを乾燥させた。

【0058】

乾燥させたタルク含有PEEKのペレットをシート加工機に投入し、温度条件380℃で加熱しながら、シート成型し、成膜した。得られたタルク含有PEEK膜を、急冷し硬化させた。硬化後のタルク含有PEEK膜の膜厚は、100 $\mu$ mであった。

【0059】

得られたタルク含有PEEK膜を、実施例1と同様にして電解質膜を作製し実施例2とした。同様に、タルク粉末の添加率を15%としたほかは、実施例2と同様にして電解質膜を作製し実施例3とした。

【0060】

実施例1ないし3のグラフト率を式(4)とにより求めた。グラフト率を表1に記載した。

10

20

30

【表 1】

	イオン交換基含有モノマー グラフト率 (%)
実施例 1	37.5
実施例 2	48.7
実施例 3	35.6

10

20

## 【0061】

[比較例1ないし3]

比較例として用いたフッ素系樹脂を基材とするイオン交換膜を以下に記載する。

比較例1：デュポン社製ナフィオン（登録商標）N115

比較例2：デュポン社製ナフィオン（登録商標）424

比較例3：デュポン社製ナフィオン（登録商標）N117

## 【0062】

実施例1ないし3と比較例1ないし3とのイオン交換膜の引張強度を、放射線照射線量ごとに段階的に上記に説明する方法により測定した。測定結果を表2および図2に示す。

30

【表 2】

	引張強度 (MPa)			
放射線照射線量 (kGy)	0	30	250	500
実施例 1	67.5	67.2	66.4	69.8
実施例 2	81.8	74.3	78.7	75.3
実施例 3	84.6	87.0	88.0	85.2
比較例 1	36.8	36.0	27.3	24.4
比較例 2	20.6	11.8	11.1	10.0
比較例 3	39.4	32.2	27.1	23.3

40

50

## 【 0 0 6 3 】

実施例1ないし3と比較例1ないし3とのイオン交換膜の導電率を、放射線照射線量ごとに段階的に下記の方法により測定した。測定結果を表3、図3に示す。

## 【 0 0 6 4 】

## [ 導電率 ]

膜厚がいずれも100 μmの実施例1ないし3および比較例1ないし3のイオン交換膜を寸法2cm × 3cmで切り出した。切り出した各イオン交換膜について、それぞれ交流インピーダンスメーターを用いて膜抵抗測定を行った。膜抵抗測定は、各イオン交換膜を1M硫酸水溶液で湿潤させた後、対極となる2つのPt電極（電極間距離5mm）の間に配置し、100kHzの交流電流を印加して行った。得られた膜抵抗値 $R_m$ （ ）に基づき、式（5）により各イオン交換膜の導電率を求めた。式（5）において、 $d$ は電極間距離、 $S$ はイオン交換膜の膜面積である。

10

## 【 数 4 】

$$\text{導電率 (S/cm)} = d / (R_m \cdot S) \quad (5)$$

## 【 0 0 6 5 】

## 【 表 3 】

放射線照射線量 (kGy)	導電率 (%)		
	0	250	500
実施例 1	0.042	0.035	0.038
実施例 2	0.022	0.021	0.020
実施例 3	0.012	0.013	0.013
比較例 1	0.073	0.032	0.031
比較例 2	0.039	0.020	0.018
比較例 3	0.069	0.042	0.040

20

30

40

## 【 0 0 6 6 】

実施例1ないし3と比較例1ないし3とのイオン交換容量を、放射線照射線量ごとに段階的に下記の方法により測定した。測定結果を表4、図4に示す。

## 【 0 0 6 7 】

## [ イオン交換容量の測定方法 ]

寸法2cm × 3cmで切り出した電解質膜をH型にし、乾燥状態の重量を測定し、乾燥時重量を $W_1$ とした。該電解質膜を飽和食塩水に50 で4時間浸漬した。浸漬槽から電解質膜を取り出した後、水酸化ナトリウムを用いて中和滴定した。イオン交換容量は、中和滴定で得た飽和食塩水のブランクの滴定値 $N_1$ と中和滴定値 $N_2$ とを用いて、式（6）に基づき求めた。

50

## 【数5】

$$\text{イオン交換容量 (mmol/g)} = (N_1 - N_2) \times \text{水酸化ナトリウム濃度 (mol/l)} / W_1 \quad (6)$$

## 【0068】

## 【表4】

放射線照射線量 (kGy)	イオン交換容量 (mmol/g)		
	0	250	500
実施例 1	1.26	0.99	1.10
実施例 2	0.51	0.50	0.51
実施例 3	0.42	0.40	0.41
比較例 1	0.74	0.48	0.52
比較例 2	0.60	0.29	0.41
比較例 3	0.78	0.67	0.60

10

20

## 【0069】

実施例1と同様の製膜工程とイオン交換膜化工程とを行い、実施例4を得た。その実施例4と比較例3のデュポン社製ナフィオン膜（登録商標）N117膜を用いて、トリチウムの電解濃縮試験を実施した。使用装置は図1の放射性物質電解濃縮装置（放射性物質濃縮装置および分離装置）を用いた。

30

## 【0070】

図1の放射性物質電解濃縮装置の陽極室6にトリチウム水を入れ、その濃度を計測する( $C_1$ )。イオン交換膜をセットし、そこに直流電源7により電流を加えて、濃縮を行う。一定時間通電した後の残されたトリチウム水の濃度( $C_2$ )としたときに濃縮倍率Zは、下記式(7)により求める事ができる。

## 【数6】

$$\text{濃縮倍率 (Z)} = C_2 / C_1 \quad (7)$$

40

## 【0071】

イオン交換膜として実施例4と比較例3を用いてトリチウム電解濃縮試験を行った結果を表5に示す。

## 【0072】

【表 5】

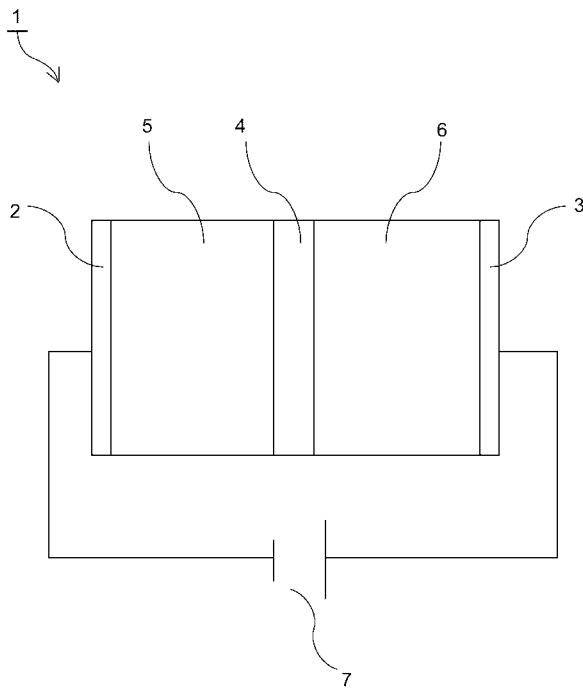
試験膜	トリチウム濃縮倍率
実施例 4	1. 2 3
比較例 3	1. 2 3

【符号の説明】

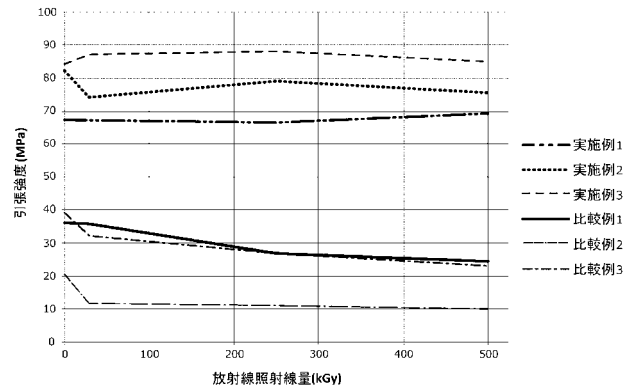
【 0 0 7 3 】

- 1 放射性物質濃縮装置
- 2 陰極
- 3 陽極
- 4 イオン交換膜
- 5 陰極室
- 6 陽極室
- 7 直流電源

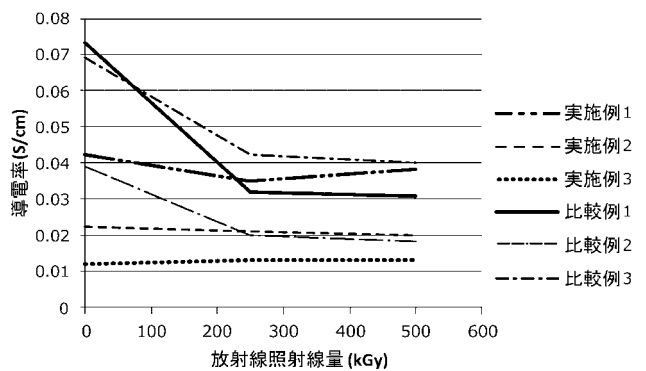
【図 1】



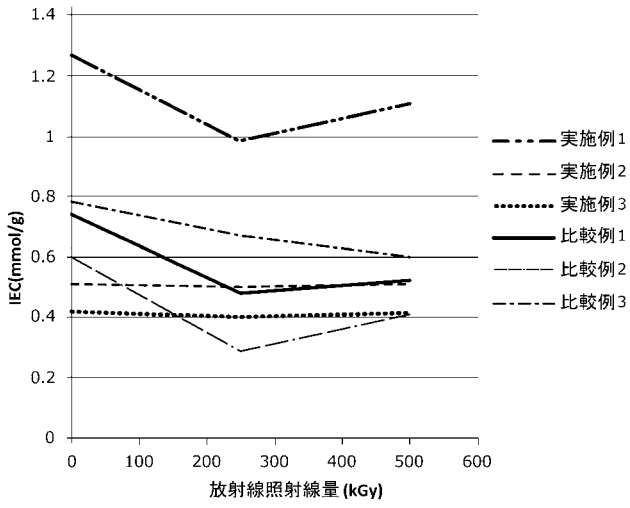
【図 2】



【図 3】



【 図 4 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>G 0 1 T</b> 1/167 (2006.01)	B 0 1 J 47/12	
<b>G 2 1 F</b> 9/06 (2006.01)	G 0 1 T 1/167 J	
	G 2 1 F 9/06 5 9 1	
(72)発明者 柚子田 竜也	東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会社I H I内	
(72)発明者 高橋 克巳	東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会社I H I内	
(72)発明者 高橋 浩	長野県松本市石芝1丁目1番1号 株式会社I H Iシバウラ内	
(72)発明者 前川 康成	群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構	高崎量子応用研究所内
(72)発明者 陳 進華	群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構	高崎量子応用研究所内
(72)発明者 長谷川 伸	群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構	高崎量子応用研究所内
Fターム(参考) 2G188 AA12 HH03 HH06		