機能性膜材料

小田 吉男

旭硝子株式会社研究開発部 〒221 横浜市神奈川区羽沢町松原 1150

Functional Materials for Separation and their Application as Membranes

Yoshio ODA

Asahi Glass Co., Ltd., Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama 221

The functions required for membranes in separation processes were elucidated from the industrial point of view and then the application of the membranes composed of various functional materials was briefly summarized. For industrial uses the stability of the membranes under actually used conditions is very important as well. Compared with hydrocarbon type membranes, fluorocarbon type membranes developed recently are so stable that they meet the severe requirement for industrial uses. The synthesis, properties and applications of perfluorinated cation-exchange membranes were reviewed. In recent application, this type membrane has been widely used in the brine electrolysis where it is exposed to chlorine and strong caustic at high temperatures. A perfluorinated anion-exchange membrane whose development was more recently announced was touched upon in a few words.

Key words: Membranes for separation, Perfluorinated membranes, Perfluorinated ion-exchange membrane, Membrane for fuel cell, Brine electrolysis

1. はじめに

機能性膜のどのような機能を考慮するかで、取り上げる対象膜の範囲が絞られてくるが、ここでは物質分離機能を主体に考えることにする。また、巧妙な分離透過の現象を示す数々の生体膜や電子部品構成材料として利用される種々の無機質薄膜などは対象外とし、もっぱら化学の分野で実用に供されている膜、または開発中のものを取り上げて述べる。

2. 分離機能膜とその主要用途

膜は、一般概念からして、薄くして二次元的広がりをもつものと解されるが、その分離膜としての機能は以下に示す3要素に分けることができよう。すなわち、

- ① 分離すべき二相の混合を阻止する——仕切機能
- ② 物質透過能を有する——透過性
- ③ 透過に対し選択性を有する——選択性

これらを工業膜の見地からみると、

①に関しては、使用される環境下において安定して機能することが要求され、これは膜構成材料に左右される。好例としては食塩電解用隔膜がある。高温の塩素とアルカリに耐える材料として炭化水素系に比して抜群の安定性を示すフッ素系のものが開発され、使用されている。

②に関しては、透過性が大きくなければ実用化されない。透過性は膜の細孔構造や材質に依存するが、実用上膜厚を薄くすることでも大きくできる。膜厚を薄くすると機械的強度が低下するので、これを解決することが製膜技術上の重要なブレイクスルーである。物質透過の駆

動力としては、電位差、圧力差、濃度差などが用いられ、それによって膜モジュール、装置形体が大巾に異なる。分離装置の能力は膜を通る物質の透過速度で決められる。

③に関するものは、効率や製品純度を左右する。選択性は膜の本性を反映するものであり、その発現は膜の細孔構造、分離物質と膜材質や導入する官能基との親和性などに強く依存している。高選択性膜材料の開発が革新的な分離プロセスの開発に繋がる。工業膜に要求される選択性は多種多様で、イオン-イオン、イオン-溶媒、溶媒-溶媒、高分子物質-溶媒、微小固形物-液体、ガス-ガスなどの間の高効率分離を可能にするものが求められる。

工業膜としては、これらの特性を具備した上にさらに製造しやすく安価であるという経済性が要求される。

一方、膜の種類、構成および形状は右表の例のように分類できる。単層膜では上述のごとき諸特性を満足できない場合が多く、実用膜では複合膜化している。中空糸状膜を用いた分離装置の能力は平膜を用いた等容量の分離装置のその10倍程度が期待できるので、膜形状は実用上重要である。

さて、分離機能膜を主要用途からみると、Table 1 のようにまとめられる。これらの膜は、細孔径を適度に制御した多孔性膜、イオン交換基を導入したイオン交換膜、分離機能剤を含浸した含浸膜など大部分のものが人工合成高分子膜であるが、天然高分子加工物であるセル

種 類	構 成	形 状
多孔性膜	単層膜	平 膜
緻密膜	非対称膜	ひだ状膜
含浸膜	複合膜	管状膜
官能基含有膜	補強膜	中空糸状膜

ローズ系膜、パラジウム合金薄膜、ガラス薄膜などもある。高分子膜の構成材料は大部分炭化水素系のものであるが、最近高機能、高耐久性などの特性を有するフッ素系高分子が利用され、さらに開発されつつある。

炭化水素系膜については、すでに多数の綜説や解説¹⁾があるので、本小文ではフッ素系高分子材料をベースとする分離機能膜に絞って紹介することにする。

3. フッ素系高分子材料をベースとする分離機能膜

分離機能膜としてフッ素系膜が利用される最大の理由はポリテトラフルオロエチレン (PTFE) で代表されるように、フッ素系高分子が優れた化学的、熱的安定性を有するためである。これまで炭化水素系膜でも分離性能としては十分に満しているが、安定性の点で実用上問題を残していた応用分野があった。これに対して安定性の優れたフッ素系膜の導入でこの分野が大きく開拓された。Table 2 にフッ素系膜が用いられる主要な技術分野を示

Table 1 分離機能膜の応用例

機能性膜	分離対象物	応 用 例	駆動力
電解用隔膜	イオン-イオン	食塩電解による苛性ソーダ・塩素の製造 アジポニトリルの製造	電位差
電気透析膜	イオン-イオン	海水濃縮、カン水淡水化	電位差
透析膜	イオン-イオン、溶媒	廃液からの酸の回収	濃度差
電池用隔膜	イオン-イオン	燃料電池、レドックスフロー電池	電位差
電極用膜	イオン-イオン(識別)	イオン電極	濃度差
逆渗透膜	イオン-溶媒	カン水淡水化、排水処理	圧力差
	高分子物質-溶媒	食料品の濃縮・精製	
限外濾過膜	高分子物質-溶媒	食料品の濃縮・精製、電着塗装液の処理	圧力差
ミクロ濾過膜	微小固形物-溶媒	除菌、微粒子除去	圧力差
ガス分離膜	ガス-ガス	水素の回収・精製、酸素の濃縮	圧力差

Table 2 フッ素系膜の利用分野

機能, 用途	膜 の 種 類	技 術 分 野
電解用	カチオン交換膜 親水性 PTFE 膜	食塩電解, 水電解 水電解
燃料電池用	カチオン交換膜	O ₂ -H ₂ 燃料電池
ガス拡散分離用	多孔性 PTFE 膜	²³⁵ UF ₆ の濃縮
液・液分離用	表面変性 PTFE 膜 カチオン交換膜	水-有機溶媒分離
マイクロ濾過用	多孔性 PTFE 膜	除菌, 微粒子除去
限外濾過用	ポリフッ化ビニリデン樹脂膜	微粒子除去

す。この中で、現在最も大きな工業分野は電解質溶液を扱うところで、膜としてはイオン交換膜が用いられている。

以下主要膜について説明する。

4. 電解用隔膜

フッ素系カチオン交換膜は当初燃料電池用隔膜として 1960 年代後半に米国で開発されており、1972 年に Du Pont 社がこの目的に開発してきたスルホン酸型膜を Nafion という商品名で市販した。それ以後、この膜がもつすぐれた耐熱性、耐薬品性を生かし、従来の炭化水素系膜では対応できなかった用途に応用することが検討された。食塩電解の例では、炭化水素系膜をこれに使用すると、発生する塩素で酸化され劣化して使用に耐えないが、Nafion 膜は抜群の安定性を示した。しかし、開発目標がそもそも相異していたので当然であるが、スルホン酸型膜である当時の Nafion 膜は食塩電解用隔膜として性能が不十分であった。そこで、膜性能の改良が進められる一方、新規なフッ素系膜の開発が進められた。旭硝子社は新規なカルボン酸型膜をモノマーから一貫製造する技術を確立し²⁾、1978 年以来フレミオン (Flemion) という商品名で電解カセイソーダメーカーに対して膜技術の供与を、またそれを用いる電解プロセスの販売を行っている。現在フッ素系イオン交換膜の大きな用途はこの食塩電解用隔膜であり、工業膜として実用化されている。

フッ素系カチオン交換膜には、上記のスルホン酸型、カルボン酸型の他、ホスホン酸型があるが、後者の膜はまだ実用化にはいたっていない。以下に、代表的な膜^{3,4)}

の合成法、特性および電解プロセスへの応用について述べる。

4.1 膜の合成法

スルホン酸型膜およびカルボン酸型膜いずれも PTFE 主鎖に官能基であるスルホン酸基、またはカルボン酸基が末端についたペンダントをもつポリマーからなっている。これらの膜の製造法は、イオン交換基となり得る官能基をもったパーフルオロビニルモノマーの合成、テトラフルオロエチレンとこの官能基含有モノマーとの共重合、得られたコポリマーの製膜からなっている。

まず、スルホン酸に変換できるスルホニル基 ($-\text{SO}_2\text{F}$) またはカルボン酸に変換できるエステル基 ($-\text{CO}_2\text{R}$) をそれぞれもつ代表的なパーフルオロビニルエーテルの合成法から述べよう。

a) モノマーの合成

これまでイオン交換基と重合のためのビニルエーテル基の 2 種類の官能基をもつパーフルオロ化合物を合成することは困難であった。しかしパーフルオロビニルエーテル基の格好な導入法が開発されて可能となった。その導入法は、酸フルオリド (R_fCOF) に非プロトン性極性溶媒中、 F^- の存在下に六フッ化プロピレンオキシドを反応させて得られる付加生成物 ($\text{R}_f\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$) を分解する方法である。以後モノマー合成法は $-\text{COF}$ 基および $-\text{SO}_2\text{F}$ 基または $-\text{CO}_2\text{R}$ 基の 2 種類の官能基をもつ中間体を経る方法がとられるようになった。

R_f : パーフルオロアルキル基

i) SO_2F 基含有パーフルオロビニルエーテル⁵⁾

ii) CO_2R 基含有パーフルオロビニルエーテル⁶⁾

b) ポリマーの合成および製膜

上記モノマーとテトラフルオロエチレンを共重合させ、膜素材となるポリマーを得る。これは線状構造を有し、イオン交換膜として使用される組成範囲では非晶質の熱可塑性ポリマーで、通常の熔融押出成形法により任意の厚さのフィルムに成膜される。こうして得られたフィルムを加水分解すると、イオン交換膜として働く。

以下に両種膜のポリマー組成を示す。

$z=1, 2, 3 \dots$

Nafion 膜素材ポリマーの組成

$m=0, 1$

$n=1 \sim 5$

R : アルキル基

Flemion 膜素材ポリマーの組成

4.2 膜の特性

膜の特性はイオン交換容量 (A_R)、すなわち乾燥膜単位重量当りのイオン交換基量に強く依存する。この A_R は共重合でポリマーを得るとき、共重合組成で決定され、上記のポリマー組成を示す式中の X , Y あるいは a , b の値が変わることに相当する。フッ素系イオン交換膜が通常の炭化水素系イオン交換膜と構造上著しく相違している点の1つは、無架橋構造であることで、したがって膜特性のイオン交換容量依存性がそれだけ強くなっている。スルホン酸型膜およびカルボン酸型膜の A_R はそれぞれ $0.7 \sim 0.9$, $0.8 \sim 1.9$ meq/g 程度の範囲にある。フッ素系膜中の $-\text{COOH}$ の酸強度はフッ素原子の効果で炭化水素系膜中の $-\text{COOH}$ のその約 1 万倍強いので、pH 2 程度まで使用できる。

膜を電解プロセスに応用する場合、膜性能が多くの場合そのプロセスの経済性を左右する。食塩電解において膜に要求される性能は、まず対イオンである Na^+ の選択透過性が高く、電気抵抗が低いこと、さらには機械的強度や寸法安定性が充分にあって耐久性にすぐれることである。しかし、膜の各特性は相互にからみ合っており、一つの特性を向上させると他方が低下するような関係にあるので、実用膜の性能向上には種々苦心が払われている。

a) 電気化学的特性

A_R を高めると膜内可動イオンが増すことで電導性が増し膜抵抗が低下する。Fig. 1 に A_R と膜の電導度の関係をスルホン酸型膜とカルボン酸型膜を対比して示す。カルボン酸型膜では高 A_R にすることでスルホン酸型膜の比電導度を上まわる膜もつくられている。膜抵抗は外液濃度、温度などで大きく変化するが、食塩電解に用いられている膜の使用時の抵抗は $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度である。膜抵抗の低下は電解電力の節減につながるため、膜抵抗は重要な膜特性の1つである。

膜を通る Na^+ の選択透過性も重要な膜特性の1つで電流効率に反映する。これは、固定イオン濃度 (A_w , meq/g H_2O)、すなわち膜内の水相におけるイオン交換基の濃度

Fig. 1 イオン交換容量と比電導度の関係

NaCl溶液 (3.5~4N)/膜/NaOH溶液 (%)

Fig. 2 電流効率と陰極液濃度の関係

に依存する。この値が高いほど、ドナン排除作用によってアニオンである OH^- や Cl^- の膜内侵入が抑止される結果、 Na^+ の選択透過性は高くなる。しかし極端に高くなるとイオン交換基と Na^+ の間にイオン対が形成されてかえって低下する⁷⁾。固定イオン濃度は膜内水相濃度であるから、膜を構成するポリマーマトリックスの凝集力と膜内イオンの水和による滲透圧力のバランスで定まる膜の含水量に関係している。Fig. 2 に選択透過性の一つの尺度である電流効率と陰極液濃度の関係を代表的な二種類の均等膜について示す。カルボン酸型膜の方が電流効率は高い。これはパーフルオロカルボン酸の酸強度がパーフルオロスルホン酸のその約 $\frac{1}{400}$ 程度であるため $-\text{CF}_2\text{CO}_2^-$ 基の水和力が $-\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 基に比して小さく、その結果固定イオン濃度が高くなるためである。

Fig. 3 非対称膜概念図

スルホン酸型膜の低電流効率に対する向上策が種々考案された。電流効率は、Fig. 4 に示すように、 OH^- の膜への侵入が起こる陰極側面の樹脂の特性に支配されるので、陰極側面にあるスルホン酸基を酸強度の低いスルホンアミド基に変換する方法⁸⁾、 A_R を低くする方法¹⁰⁾などがとられた。

一方、実用膜に要求される性能はますます高度となり、単層膜のみでは対応し難いため、Fig. 3 に示すように低抵抗と高電流効率の機能をそれぞれ分かちもつ非対称膜構造¹¹⁾が採用されている。実際にはカルボン酸型低抵抗膜の陰極側面に高電流効率を示す低 A_R 同種薄膜を積層した膜、スルホン酸型膜の陰極側面に同様なカルボン酸型薄膜を設けた膜である。これらの複合膜は、食塩電解に使用されて95%程度以上の電流効率を示している。いま一つ、高機能化が膜表面に対してとられた。フッ素系膜の表面は樹脂が疎水性のため気泡が付着しやすく、付着気泡による膜抵抗の上昇が起こる。これを防止するのに非導電性無機物質の多孔性薄膜を膜表面に設け膜面を親水化する方法¹²⁾が開発された。また膜の陰極面に適度の凹凸を付ける方法も提案された。このような気泡付着防止複合膜は、低抵抗、高電流効率で、しかも食塩の拡散が十分に小さい上、膜と電極を接触させて使用できるので、低消費エネルギーで高純度のカセイソーダの製造を可能にしている。

b) 機械的特性

工業膜の大きさは、大きいもので 5m^2 程度にも及ぶものがあり、電解槽への装置時及び電解使用時に膜の破損や変形を防止する上で膜の強度、寸法安定性はきわめて重要である。膜の破裂強度は十分に大きい、引裂強

Fig. 4 イオン交換膜法食塩電解の原理

度は充分とはいえず、工業膜では信頼性向上のため必ず何らかの形で補強されている。なお、膜の耐久性に関してはすでに食塩電解において2カ年以上の商業運転でその高耐久性が実証されている。

4.3 工業膜

Du Pont社は四種類のNafion膜を供給している。400番台(補強スルホン酸型膜)、300番台(積層膜)、200番台(エチレンジアミン改質膜)のほか食塩電解用高性能膜として900番台を市販している。33%カセイソーダ製造用膜としてNafion 901を出している。

旭硝子社は、ポリマー組成や膜構造の選択、表面親水化技術によりカルボン酸型膜をフレミオンシリーズとして提供している。230(標準膜)、430(中濃度カセイソーダ製造用)、330(カセイカリ製造用)のほか、無機-有機複合膜として700番台を市販している。ZERO GAP槽用で35%カセイソーダが製造できる高性能膜723,775を出している。最近アスベスト隔膜を置換えられる800番台を市販した。

旭化成社は、スルホン酸型膜の陰極側面にあるスルホン酸基を化学反応によりカルボン酸基に変換した二層膜を採用している。製造カセイソーダ濃度は21~30%といわれている。

徳山曹達社はネオセプタFC-1000, 2000の二種類の膜を開発し、それぞれ低濃度、高濃度カセイソーダ製造用としている。いずれもスルホン酸基とカルボン酸基共存型膜である。

4.4 電解プロセスへの応用

a) 食塩電解への応用

周知のようにわが国のソーダ工業界は昭和48年水銀法

から非水銀法への製法転換が行政指導され、すでに約3分の2の設備がアスベスト隔膜法に転換されている。ついで昭和59年末目標に、ごく最近になって61年半ばまでに残りの設備の転換を終了することになり現在進行中である。アスベスト隔膜法は消費エネルギーも多く製品カセイソーダの品質も劣る欠点があり、これに代る方法が要望されていた。フッ素系イオン交換膜を用いる電解法はこれに応えるものである。本法は当初無公害法として開発が推進されてきたが、現在では最も省エネルギーなプロセスとして認識され、製法転換にはもちろん設備の増設や新設に採用されている。さらにアスベスト隔膜法のアスベスト隔膜をイオン交換膜に取りかえる転換が進行している。イオン交換膜法電解技術は世界的にみてもわが国がトップレベルを走っている。

イオン交換膜法の原理をFig.4に示す。フッ素系カチオン交換膜で陽極室と陰極室に二分した電解槽を用い陽極および陰極を挿入し、陽極室に濃厚食塩水を陰極室に水を導入しながら電解すると、陽極では塩素ガス、陰極でカセイソーダと水素が生成する。この場合膜の電気化学的特性が電解プロセスの効率を左右する。最新の工業電解技術としては先に述べた親水化膜を用い、膜と電極を密着して槽電圧を低減する方法がとられ、ZERO GAP法と呼ばれている。旭硝子社で開発されたこの種のAZEC電解槽の写真をFig.5に示す(関西クロルアルカリ社、4.4万t NaOH/年の製造プラントに設置されたもの)。本AZEC電解技術¹³⁾は2,100-2,200kwh/t-NaOHの消費電力で高純度の35%カセイソーダを得ることを可能にし、水銀法と比較してほぼ1000kwh/t-NaOHのエネルギー節減となっている。

b) 水電解への応用

イオン交換膜を固体電解質(Solid Polymer Electrolyte)に用い、その膜表面に電極触媒が薄層状に接合されているもの、いわゆるSPEを用いる水電解法が検討されている。この水電解法による水素の製造技術もフッ素系イオン交換膜が開発されて著しく進展している。わが国では“サンシャイン計画”の一環としてNafion膜を用いる酸型SPE(大工試)、フレミオン膜を用いるAZEC方式(旭硝子)による高効率水素製造技術の開発が進められている。先行技術としてチタン酸カリウム充填PTFT膜を隔膜とする高温高压水電解法のパイロット試験が行われた。米国ではGE社を中心にNafion膜を用いるSPE法が精力的に開発された¹⁴⁾。

Fig. 5 AZEC 電解槽

5. 燃料電池用隔膜

SPE 型酸素水素燃料電池の固体電解質としてスルホン酸型膜が用いられている。電池の基本構造を Fig. 6 に示す。膜は燃料の水素と酸化剤の酸素の混合を阻止するとともに陽極反応で生成した H^+ を運ぶ役目を果たしている。発生する電気エネルギーは電極に接続した集電体を通じて外部に取り出される。

SPE 型電池の場合もフッ素系イオン交換膜が開発されて電池性能が飛躍的に向上した。これもフッ素系膜の

すぐれた安定性によっている。陽極側にある水素は H^+ を生成する主反応と並行して、膜を通して拡散してきた酸素と反応して反応性の高い $HO_2\cdot$ を生成し、これが膜を攻撃、劣化させる。Fig. 7 は H_2O_2 と Fe^{++} を含む、いわゆる Fenton 試薬 ($HO_2\cdot$ を生成する) 中に膜を浸漬したときの膜の劣化度を示す¹⁵⁾。劣化度はイオン交換基の損失の割合で示されている。よりきびしい劣化試験

Fig. 6 SPE 型燃料電池の構造と原理

劣化試験：4 ppm Fe^{++} / 3% H_2O_2 (I), Nafion 膜に対してのみ 20 ppm Fe^{++} / 30% H_2O_2 (II)

Fig. 7 劣化速度の比較

Fig. 8 SPE 型燃料電池のライフ

(Ⅱ)が Nafion 膜に適用されたが、ほとんど劣化が見られないのに対し、炭化水素膜では著しい。またポリトリフルオロスチレンスルホン酸膜はパーフルオロ化合物でないため、やはり劣化している。Fig. 8 はこれらの膜を用いて構成された燃料電池のライフと作動温度の関係を示す¹⁵⁾。同一作動温度で比較すると、最新 Nafion 膜を用いたものはポリスチレンスルホン酸膜の場合の $10^3 \sim 10^4$ 倍のライフがある。パーフルオロ系膜を用いる電池は作動温度を高くすることができて出力が高められ実用化が可能になった。この型の電池は宇宙船に搭載された。

6. ガス拡散分離膜

同位体のようなきわめて類似したガスを分離するのに、細孔を制御した多孔性 PTFE 膜が利用される。原理は気体の分子量の平方根に比例するガス拡散速度の差を利用するので、膜の細孔径はきわめて重要な物性であり、また工業的にはガス透過速度を高めるため多くの細孔を必要とする。乳重合 PTFE 粉末と造孔剤から膜を作り、造孔剤を抽出除去すると $200 \text{ \AA}$ 程度の細孔をもつものが得られる。この膜のアルゴン同位体の分離効率は 90% 程度もあるという¹⁶⁾。一方ウラン同位体 235 を UF_6 のガス拡散によって濃縮する場合の膜として径 $100 \text{ \AA}$ の微細孔を多数もつ多孔性 PTFE 膜が用いられるという¹⁷⁾。この場合は、細孔特性のほか UF_6 の激しい反応性に対して不活性であることが買われている。

大きな側鎖をもつパーフルオロ (2-メチレン-4-メチル-1,3 ジオキソラン), PMD を含むポリマーが開発¹⁸⁾ され、 H_2 , He , CH_4 などのガスの透過性が調べられた。PMD 22% を含むポリマーは、 He/CH_4 分離係数が高い特異な材料であるという。

空気中の酸素を 40% まで濃縮した高酸素空気を得る医療用酸素富化装置が市販されている。これに用いる酸素選択透過性膜¹⁹⁾には炭化水素系、シリコン系高分子膜と並んでフッ素系高分子膜が用いられている。

SO_2 とほかのガス、 CH_4 と CO_2 などの分離には可塑化ポリフッ化ビニリデン膜が用いられる。分離機能は可塑化物質が担っており、 SO_2 分離²⁰⁾ に対してはスルホランやスルホレンが検討された。

7. 液-液分離用膜

水と混合しない有機溶媒と水の分離に、疎水性である PTFE から作った多孔性膜が使用される。水中の成分をエーテルやクロロホルムで抽出した後の二液の分離を行う装置が考案されている²¹⁾。この場合二液の完全な二層化を待つことなく、またエマルジョン化の状態でも適用でき、有機溶媒が膜を透過、分離してくる。この原理で脱脂洗浄装置や水蒸気蒸留装置から出てくる水を含む有機物の分離が行われる。

水溶性有機溶媒と水の分離では、醗酵液中に含まれるアルコールを対象とした分離膜が特に注目され、開発が進められている。グラフト変性 PTFE 膜²²⁾や Nafion 膜²³⁾を用いたアルコール水溶液の分離が検討された。この場合液状のまま分離できることが好ましいが、膜の片側に混合水溶液をおき他側を減圧にしてベーパーとして取り出す、いわゆるパーペーレーション法が適用された。本法はまだ多くの問題を抱えているが、共沸物の分離にも適用できる省エネルギー分離法になり得るので、新規分離膜の開発が取り上げられている。

8. ミクロ濾過用膜および限外濾過用膜

乳重合 PTFE 樹脂をロール成形後、高温で延伸熱処理して作られるストレッチ PTFE 膜は、種々の細孔径 ($0.02 \mu \sim 15 \mu$) をもつものが得られ、メンブランフィル

ターとして微粒子や菌体などの分離，除去に用いられる。ゴアテックス（ジャパンゴワテックス），フロロポア®（住友電工）と呼ばれる製品が市販されている。

ポリフッ化ビニリデン樹脂のキャスト法²⁴⁾による多孔性膜²⁵⁾や紡糸法による中空糸多孔膜²⁶⁾が作られ，ポリビニル水溶液や分散ラテックス液の限外濾過によりポリビニルアルコールやラテックス粒子の分離が試みられた。

9. フッ素系アニオン交換膜

最近，フッ素系アニオン交換膜が開発され，発表になった²⁷⁾。製法は，フッ素系カチオン膜を用い，そのカチオン交換基を多段階の高分子反応でアルキルアンモニウム基に変換する方法で，狙いはフッ素系カチオン交換膜の場合と同様，高耐久性を期待している。膜についての詳細はまだ明らかでないが，これから新用途の開拓が計られるものと思われる。

上述のごとくフッ素系膜は，それがもつ特性を十分に生かして用いられており，将来も省エネルギー分離法の要素膜として，また電解隔膜としてさらに開発と展開が期待される。

文 献

- 1) “膜分離利用” 化学工場, 27 (4), 2 (1983)
浦上 忠: 表面, 20 (7), 368 (1982)
仲川 勤: 工業材料, 27 (7), 92 (1979)
遠藤 暁: 同誌, 2 (4), 273 (1977)
A. Walch: *Desalination*, 46, 303 (1983)
H.K. Longsdale: *J. Membr. Sci.*, 10, 81 (1982)
W. Push, A. Walch: *ibid.*, 10, 325 (1982)
- 2) 浮橋 寛, 白神 修, 小田吉男, 浅輪達郎: 第3回ソーダ工業技術討論会講演要旨集, p. 43 (1979)
- 3) A. Eisenberg, H.L. Yeager, eds: ACS Symposium Series 180, American Chemical Society, Washington, D.C., (1982)
- 4) Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, Supplement Volume, Third Edition, p. 591 (1984)
- 5) D.J. Vaughan: *Du Pont Innovation*, 4(3), 10 (1973)
- 6) H. Ukihashi, M. Yamabe: p.427 in ref. 3)
- 7) M. Suhara, Y. Oda: “Proceedings of the Symposium on Ion Exchange Transport and Interfacial Properties”, p. 290, PV 81-2 (1981), The Electrochemical Society.
- 8) 特開昭 48-44360, 特開昭 50-96472, など.
- 9) 特開昭 53-104583, 特開昭 54-83982, など.
- 10) 特開昭 51-14184
- 11) 浮橋 寛, 日化協月報 (6) p. 37 (1980)
- 12) 浮橋 寛, 小田吉男, 浅輪達郎: 第5回ソーダ工業技術討論会講演要旨集, p. 9 (1981)
- 13) C. Jackson, ed.: *Modern Chlor-Alkali Technology*, Vol. 2, p. 61 (1983), Society of Chemical Industry.
- 14) J.H. Russel: “Proceedings of the 3rd World Hydrogen Energy Conference”, p. 3 (1980)
- 15) A.B. Laconti: “Proceedings of the Symposium on Electrode Materials and Process for Energy Conversion and Storage”, Vol 77 (6), p. 314 (1977), The Electrochemical Society
- 16) 特公昭 55-22504
- 17) 中根良平: 原子力工業, 17 (6), 8 (昭和46)
- 18) USP. 3,307,330.
- 19) 山路禎三: *MOL*, 20 (7), 21 (1982)
- 20) P. Zavaleta, F.P. McCandless: *J. Membr. Sci.*, 1, 333 (1976)
- 21) 実開昭 55-53503.
- 22) P. Aptel, N. Challard, J. Cuny, J. Neel: *J. Membr. Sci.*, 1, 271 (1976)
- 23) 石川 矯: 化学工学協会第14回秋季大会講演要旨集, p. 859, p. 891 (1980)
- 24) S. Munari, A. Bottino, G. Capannelli: *J. Membr. Sci.*, 16, 181 (1983)
- 25) T. Uragami, M. Fujimoto, M. Sugihara: *Polymer*, 21, 1047 (1980)
- 26) 特開昭 56-56202
- 27) 清田 徹, 秋元 明, 松井清英, 近藤 聖: 電気化学協会第51回大会講演要旨集, p. 286 (1984); 特開昭 59-122520