Review

フィルム・膜の科学

滝澤 章

1. はじめに

H. Strathmann¹⁾, H. K. Lonsdale^{2, 3)}の綜説は膜分離の化学工学的様相, 応用の概要を把握するのに良い。V. Stannett⁴⁾はガス透過の発展過程を, D. Woremann⁵⁾は膜分離の非可逆過程熱力学を, W. Pusch⁶⁾は膜透過性と構造の関係をレビューした。著者⁷⁾も分離の物理化学を考察した。膜工業と経済事情との関係は *Chem. Eng. News*⁸⁾に述べられ, 特に液膜への関心が高い。合成膜と生体膜の共通点も概括された⁹⁾。本稿では, 過去5年余(1978年1月~1983年8月)の高分子膜の研究動向, 基礎的現象の解析等を紙面の許す限りレビューする。参照したのは, *Polymer Journal* (引用文献の項では *P. J.* と略す。以下括弧内同じ), *J. of Polymer Sci. (J. P. S.)*, *J. Applied Polymer Sci. (J. Appl. P. S.)*, *J. of Macromol. Sci. (J. Macromol. S.)*, *Macromolecules (Macromol.)*, *Polymer (P.)*, *Biopolymer (BP)*, *Colloid and Polymer Sci. (C. P. S.)*, *J. of Membrane Sci. (J. Memb. S.)*, 高分子論文集(高論), 繊維学会誌(繊), 膜である。

2. 最近の高分子膜の研究動向

2.1 新規高分子を含む高分子膜の透過, 分離性
従来用いられている高分子では解析が進み, 新規高分子では, グラフト共重合体膜, 表面改質膜の検討が多い。

セルロースアセテート(CA)膜では, 膜構造の電顕観察¹⁰⁾, 膜構造と透水性¹¹⁾, 異なる駆動力の下での非対称膜各部分の寄与¹²⁾, 水-メタノール混合蒸気透過性の基礎検討¹³⁾, 低圧逆浸透膜の開発¹⁴⁾, 金属錯体の透過性¹⁵⁾, アミノ酸の回収の検討¹⁶⁾が行なわれた。CA, セロファン膜の透過性の溶質分子量依存性¹⁷⁾, CA, ナイロン-6, セロファン膜の脂肪族アルコール-水系の透過, 選

択性^{18, 19)}, CA, クプロファン, ポリアクリロニトリル(PAN)膜の血液成分透過性²⁰⁾も検討された。CAより加水分解への安定性の高いCAカルバメートとその4級化膜が開発された²¹⁾。Stannettらはガラス状PAN膜-水蒸気系で, おくれ時間法, 定常状態法, 吸脱着法を比較し, 吸着法でも長時間側の解により定常状態透過法の場合と一致した拡散係数を得た²²⁾。PAN膜の塩素化炭化水素透過性もある²³⁾。ポリビニルアルコール(PVA)膜の放射線架橋は効果少なく²⁴⁾, PVAをトリヒドロキシアルコールで架橋すると安定な親水性膜を得る²⁵⁾。アイソタクト, シンジオタクトポリメチルメタクリレート(PMMA)のステレオコンプレックス膜の透水性は良い²⁶⁾。シリコンゴム(SiR)のhalothane, ethrane透過性²⁷⁾, cis, trans比で結晶性を変えた1,4-ポリブタジエン(PB)の気体透過性²⁸⁾, 各種芳香族ポリアミド非対称膜の逆浸透性, 限外濾過性^{29, 30)}が検討された。芳香族ポリエステル-ヒドラジドの逆浸透性もよい³¹⁾。ポリイミドの透湿性^{32, 33)}, ポリ(2-ヒドロキシメタクリレート)(PHEMA)の極性溶質透過性と水の構造化³⁴⁾, そのタクトシニティの影響³⁵⁾が検討された。親水性新ポリアミド, ポリテトラヒドロピラン-2,6-ジイルイミノカルボニルの膜物性は綜説もある^{36~39)}。剛直連鎖を含むポリ(スピロ[2.4]ヘプター-4,6-ジエン)の無定形構造も気体透過性と関係づけられた⁴⁰⁾。エチレン-ビニルアルコール共重合体(E-VA)の分子量, 組成と透水性, 薬品透過性の関係^{41, 42)}, テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEPテフロン)の水, 塩化メチル, ベンゼン, 各種炭化水素透過性^{43~46)}, ポリオキシエチレンとポリエチレンテレフタレート(PET)のプロックエーテル-エステル共重合体膜の尿素, 蔗糖透過性⁴⁶⁾, 4-ビニルピリジン(VPyr)-塩化ビニリデン共重合体膜⁴⁷⁾, VPyr-アクリログアナミン共重合体膜⁴⁸⁾, VPyr-ジアミノビニルトリアジン共重合体膜⁴⁹⁾の塩類水溶液逆浸透性, 塩化ビニリデン-AN共重合体のヒドラジン処理架橋膜の水蒸気透過⁵⁰⁾が検討された。ポリペプチドでは, ポリグルタミン酸メチル(PMLG)膜の塩, 糖の透過性⁵¹⁾, そのポリマー分離性⁵²⁾, 各種ポリペプチ

Science of Film and Membrane
〈Permeation and Separation〉

AKIRA TAKIZAWA

Nagoya Institute of Technology

名古屋工業大学高分子工学科 教授(工博)

ド膜の構造と気体透過性⁵⁸⁾, L-ロイシン-L-ベンジルグルタマート共重合体への親水性付与と低分子透過性⁶⁴⁾, PMLG, ポリヘキサヒドロベンジルグルタマート, ポリアミルグルタマート膜のベンゼン透過性⁶⁵⁾, ポリメチオニンとその酸化物の水蒸気透過性⁶⁶⁾, クロロエチル基及びジチオカルバメート基を含むPMLG膜の合成と耐 γ 線及び気体透過性⁶⁷⁾の検討があり, 水との関り合い⁶⁸⁾は綜説とした。ポリペプチドについては荷電膜の項でもまとめた。ポリベンジルグルタマート(A)とPB(B)からなるA-B-Aブロック共重合体の合成, 構造, 透水性, 力学的性質も研究された⁶⁹⁻⁷¹⁾。架橋コラーゲン膜の結晶性, 電気密度, 応力と透過性⁶³⁾, キチン膜の透過性⁶⁴⁾の検討もある。

グラフト共重合体膜については, ナイロン6へのアクリル酸(AA), アクリルアミド(AAm)グラフトによる透水性の向上⁶⁵⁾, PVAを基材とするMMAグラフト膜⁶⁶⁾, ANグラフト膜の透析性能⁶⁷⁾, PVA-AN-アクリル酸メチル(MA)系, PVA-AN-MA-AAm系⁶⁸⁾, PVA-AN-HEMA系^{69, 70)}及びPVA-AN-Nヒドロキシエチルアクリルアミドグラフトラテックス膜⁷¹⁾の透水性, 溶質透過性, 抗凝血性が検討された。ポリエチレン(PE)を基材としては, 酢酸ビニル(VAc), VA, のグラフト及びランダム共重合体の透湿性, 気体透過性の比較⁷²⁾, 親水性のAAmグラフト膜の抗血栓性⁷³⁾, スルホン化スチレン, AAグラフト膜の対イオン移動性が検討された⁷⁴⁾。ポリプロピレン(PP)グラフト膜の水, イオン透過性もある⁷⁵⁾。ポリ4-弗化エチレン(PTFE)を基材としては, AAグラフト膜の吸水⁷⁶⁾, 吸湿⁷⁷⁾, スチレン(S)の低分子量グラフト共重合体⁷⁸⁾, 及びそのスルホン化物⁷⁹⁾の水-アルコール系の透過, VAc, MMA, S, HEMA, VA, スルホン化Sグラフト体⁸⁰⁾の吸水性, 抗血栓性が検討された。グラフト膜の透過, 分離性には中村の綜説がある⁸¹⁾。なお, SiR-PS系についてグラフト, ブロック両系の比較があり, 前者の方がPSのガラス性が良く表われるという^{82, 83)}。

表面改質については, プラズマ重合の膜への応用に穂積の綜説⁸⁴⁾の他, PE表面へのN₂, He, O₂プラズマ処理の液透過への影響⁸⁵⁾, C₂H₂, 水, N₂からなる共重合体表面の親水性⁸⁶⁾, PPへの ϵ -カプロラクタムプラズマ重合膜の親水性の永続性⁸⁷⁾, ポリ塩化ビニル(PVC)表面へのPyr重合膜の親水化と表面解析⁸⁸⁾, アリルアミン-N₂プラズマ膜の逆浸透性⁸⁹⁾, PE, PP, PET表面へAA, HEMA, AAmをプラズマ重合して金属イオン吸着性を付与する⁹⁰⁾等の研究がある。PS膜への紫外線照射が表面に架橋構造を作り⁹¹⁾, これに照射光源の分光エネルギー分布と照射雰囲気の影響⁹²⁾, ポリイミ

ド, ポリスルホン, PET膜の光橋かけはHeの分離性を上げる⁹³⁾。PET膜のぬれ特性はコロナ放電で向上する⁹⁴⁾。E-P共重合体はTFEのプラズマ重合でガスバリア性が上がる⁹⁵⁾。変った方法としては, メタクリル酸-MMA-S共重合体にSをグラフトしたものをPSとブレンド, ガラス上で成膜すると, ガラス側にあった膜面の極性が大となり, 透過性, 膜電位に明瞭に表われる⁹⁶⁾。界面での極性基の向きは接触角等に反映する⁹⁷⁾。空気界面から50 Å位は全体の組成と異なる事が多い⁹⁸⁾。表面相への溶質の分配も問題である⁹⁹⁾。重合時, 有機液体を加えて不飽和モノマーの分配を変えカルボキシル基を高分子エマルジョン粒子表面層に分布させる試み¹⁰⁰⁾, ジェリルフタレートキャスト重合中不飽和カルボン酸を加え表面親水性とする研究¹⁰¹⁾もある。PSの表面スルホン化¹⁰²⁾, PMLGの表面酸化¹⁰³⁾もされた。PVCはテトラエチレンペンタミンと反応して表面がカチオン性高分子電解質化する¹⁰⁴⁾。酸化デンプンの表面アルデヒド基をアルブミン, ゼラチンで不活性化し内部にアルデヒド基を残して経口尿素処理剤とする試み^{105, 106)}もある。高分子相界面に脂質を吸着せしめ, 表面方向に重合させる表面改質法もある¹⁰⁷⁾。

2.2 複合系膜

ブレンド, ラミネート, 充填系がある。前者では, 1,4-シクロヘキサジメタノールとイソフタル酸, テレフタル酸コポリエステルとポリカーボネート(PC)系及びポリフェニレンオキシドとPSブレンドでの二元収着, 拡散機構(後述)の存在^{108, 109)}, ポリウレタン-ポリエポキシド系での両鎖のからみ合いによる酸素透過性の減少¹¹⁰⁾, PSとポリ(1,1,1-トリストリメチルシロキシメタクリレートプロピルシラン)ブレンド系でのO₂, CO₂透過性増加¹¹¹⁾, PVA-シアノエチル化PVA系の溶質分離性¹¹²⁾, PAN-PAAmブレンド系の低相対圧吸湿性が共重合体より低い事¹¹³⁾, 酢酸フタルセルロースのポリエチレンオキシドやポリピロリドンとのブレンドの疎水性溶質の排除^{114, 115)}, 硝酸セルロース-ポリピロリドン系の限外濾過, 透析性¹¹⁶⁾, CA-ポリプロモフェニレンオキシドホスフェート系の透水性, 塩分離性¹¹⁷⁾が検討された。PVA-PSスルホン酸のエタノール水溶液をPP多孔膜にキャストすると塩排除する¹¹⁸⁾。梶山らの高分子-液晶構造体複合体の構造と透過性は綜説^{119, 120)}の他, 水, 炭化水素ガス透過性¹²¹⁾, 酸素富化膜への応用研究¹²²⁾がある。ポリメタクリル酸(PMA)-ポリエチレングリコール(PEG)系ではそれらの相互作用によるメカノケミカルな収縮が孔を押し広げ, 透過性が向上するという¹²³⁻¹²⁵⁾。

ラミネート系では, CA-セルロース系のグルコース

排除¹²⁶⁾, E-VA系のO₂及び水蒸気透過性¹²⁷⁾, N, N'-ジメチルアミノエチルメタクリレートと4-メタクリロイロキシカルコン共重合体-PPラミネートのNaCl排除性¹²⁸⁾, PTFE上の疎水性薄膜の金属イオン排除性¹²⁹⁾, 支持層上の界面重合ポリアミド薄膜のミクロカプセル¹³⁰⁾, 二層系の浸透の解析¹³¹⁾, ガス透過での多孔層とコート層の役割¹³²⁾, スキン層と孔層の間の中間層の効果¹³³⁾が検討された。

充填剤を用いるものでは, シリカを含むSiR膜中の硫酸キニジンの拡散^{134~136)}, シリカ含有荷電膜の直流抵抗¹³⁷⁾, カーボンブラックを含む天然ゴム, SBゴム中のCO₂の二元収着¹³⁸⁾, 活性炭-硝酸セルロース系¹³⁹⁾, 同CA系¹⁴⁰⁾の吸着特性, NaCl-E-VA共重合体系の水による収縮¹⁴¹⁾, MnO₂-セルロース系の脱塩性と膜電位¹⁴²⁾, 水和無機物を含むCA膜の逆浸透挙動¹⁴³⁾, CA膜にEDTAなどのキレート剤を入れるCa²⁺, Mg²⁺分離性の向上¹⁴⁴⁾, ゼオライト-PS系のアルケン透過^{145, 146)}, PVC中のガラスフレークのバリア効果¹⁴⁷⁾, ガラス繊維補強PETの硫化物架橋による水蒸気バリア性の増加¹⁴⁸⁾, PTFA表面の酸化鉄, MnO₂含浸による表面特性変化¹⁴⁹⁾, 酵素の含浸^{150, 151)}, メチルセルロースのシクロデキストリン吸着による異性体分離¹⁵²⁾がある。

2.3 ガス透過と分離

ガス透過実験からのCA膜構造の解析¹⁵³⁾, CO₂, CH₄の分離にポリスルホン, ポリエーテルスルホン, CAが良く¹⁵⁴⁾, 水蒸気も影響し¹⁵⁵⁾, CH₄除去の連続膜カラム¹⁵⁶⁾, その理論的検討^{157, 158)}がされた。SiR, PEの架橋による分離性向上^{159, 160)}, セグメントポリウレタンの組成とガス拡散¹⁶¹⁾, MG-ベンジルグルタメート共重合体の各種透過性¹⁶²⁾, ハードエラスチックPP膜の気体透過性と延伸効果¹⁶³⁾, それにAAmをグラフトしたもののガス透過と膨潤¹⁶⁴⁾, ハードエラスチックポリオキシメチレン膜のガス透過性¹⁶⁵⁾が検討された。酸素富化膜の研究も盛んで¹⁶⁶⁾, アラニン-メチオニン共重合体¹⁶⁷⁾, ポリメチオニンと酸化膜¹⁶⁸⁾, 高い基をもつポリアセチレン膜¹⁶⁹⁾, 有機ケイ素化合物¹⁷⁰⁾, FEPテフロン, ポリイミド¹⁷¹⁾のO₂透過性が検討された。コンタクトレンズに関連し, ハイドロゲル, 気体透過性への水の影響の研究も多い。綜説^{172~174)}の他, MMA-N-ビニル-2-Pyr重合体¹⁷⁵⁾, ポリウレタン-VPy-グリシジルメタクリレート共重合体ブレンド膜¹⁷⁶⁾, HEMAを主成分とする共重合体膜^{177, 178)}があり, 何れも, 水分量, 境界膜層が問題となる。PMMA, ブチルアセテート, PVA各膜¹⁷⁹⁾, ポリオキシエチレン鎖をもつヒドロゲル¹⁸⁰⁾, ゲル内応力の影響¹⁸¹⁾, HEMA系重合体物性の温度変化¹⁸²⁾, セルロースゲルの膨潤, 吸水の非フィック性¹⁸³⁾,

PVPyrの酸素透過性への湿度, 膜厚の影響が調べられている¹⁸⁴⁾。水にとけたO₂透過は再生セルロース¹⁸⁵⁾, 各ポリペプチド膜^{186, 187)}で検討され, 特にポリメチオニン非対称酸化膜は方向性がある¹⁸⁸⁾。

2.4 液透過

パーベポレーションは共沸混合物や蒸気圧が僅か異なる有機物の分離に有用で, 透過物は減圧下蒸気である。キシレン同位体のセルロースエステル類による分離¹⁸⁹⁾, パーベポレーションの数学的取扱¹⁹⁰⁾, 透過物の質量分析, ガスクロマトグラフィへの連結¹⁹¹⁾, 連続カラムでの分離¹⁹²⁾, SiRによるアルコール-水, アセトン-水系等の分離^{193, 194)}, NBR, SBRなどエラストマーによるベンゼン-ヘプタンの分離^{194 a)}, セロファン, PVPyrによるアミン類-水系の分離^{195~198)}, PETによるベンゼン-トルエンの分離¹⁹⁹⁾, PE膜のベンゼン-アニリン分離への放射線架橋の影響²⁰⁰⁾, PVPyr膜の同じ検討²⁰¹⁾, トリアセテート膜のエタノール-NaOH水溶液の醗化反応を伴う液透過²⁰²⁾, 硝酸セルロース, ポリアクリル酸メチルブレンド膜の水-アルコール類の分類²⁰³⁾, HEMA-メチルアクリレート樹型グラフト膜²⁰⁴⁾及び2-ヒドロキシ-3-ジエチルアミノプロピルメタクリレート-S共重合体^{205, 206)}のベンゼン-シクロヘキサン分離, AA, メタクリル酸グラフトPVA膜の水-メタノール分離²⁰⁷⁾, VPyrをグラフトしたテフロン, PE, PB, SiR膜の水-ジオキサン分離^{208, 208 a)}, PMLG膜のメタノール-エタノール系, ベンゼン-シクロヘキサン系の分離が検討された^{209~211)}。透過物が液体の時はハイパーフィルトレーションとなるが, PANによるトルエン-*n*-ヘプタン系, セロファンによるメタノール-*i*-ブタノール系のそれがある²¹²⁾。

2.5 荷電膜

荷電膜は, 応用面で重用されると共に附随する基礎的現象も重要で, 多少の電荷をもつものもまとめて取扱う。膜電位についてはPMLG, 同ベンジルエステル(PBLG), ポリN-カルボベンゾキシ-L-リジン各膜の膜電位とイオン移動度が測られ²¹³⁾, 他のポリペプチドも化学構造, 高次構造, 架橋, 膜調製方法の影響が詳しく検討された²¹⁴⁾。CA及び芳香族ポリアミドの緻密膜, 非対称膜膜電位の違い²¹⁵⁾, 表面固定電荷に加えるべき極電荷²¹⁶⁾, ブロモアセチルセルロースに加えた官能基, タン白質の影響²¹⁷⁾, セルロース系膜表面の化学修飾とその複合体形成と膜電位の関係²¹⁸⁾の検討, 同じ考え方のアフィニティメンブレンポテンシャルの綜説²¹⁹⁾がある。電解質染料の吸着でも膜電位と透過性が変わり²²⁰⁾, レチナールタン白質複合体をトリアセテート内に含ませると可視光で膜電位が変わる²²¹⁾。リポソーム系での光酸化還元反応

も膜電位を変える²²²⁾。膜電位と電荷密度分布の関係も論じられ²²³⁾、特に低電荷密度の時の透過性理論が出た²²⁴⁾。固定電荷の分布が不均一の時は特異な選択性がでる²²⁵⁾。ESR法ではイオン交換膜中の対イオンの局所濃度は異なる²²⁶⁾。不均一イオン交換膜の調製と特性にはMolauの綜説がある²²⁷⁾。

スルホン酸基をもつPE-Sグラフト、S-ジビニルベンゼン共重合体膜のアルカリ土類金属水溶液による電気抵抗²²⁸⁾、PAAのAl塩の排除率^{229, 280)}の検討がされた。新規逆浸透膜としての荷電膜の開発と応用が綜説され²³¹⁾、裏付けとなる報告もある^{232~238)}。PSスルホン酸、ビニルメチルエーテル-マレイン酸無水物-PVAインターポリマーイオン交換膜の限外透過性が検討された²³⁹⁾。スルホン酸基と4級塩からの両性膜は透過性が低くピエゾダイアリシスを示す^{240, 241)}。カチオン及びアニオン交換膜の重ね合せの理論的検討^{241a)}、新両性イオン交換膜の合成研究がある²⁴²⁾。モザイク荷電膜はPE改良膜からのもの²⁴³⁾の他、藤本らの設計、構造、透析に関する綜説がある^{244, 245)}。コラーゲン膜では拡散プロトンの結合で静電気が減り伸張力が働くという²⁴⁶⁾。界面動電現象に関し、成因と膜分離との関係が綜説された^{247a)}。

濃厚苛性溶液製造に有用な du Pont の Nafion 膜は TFE とスルホンビニルエーテルからなる過弗化スルホン酸で一種のアイオノマーであるが、その研究も多い。クラスターサイズ、モルロジーと対イオン、水分量との関係^{247~249)}、水及び塩類の収着挙動²⁵⁰⁾、膜電位²⁵¹⁾、モデル膜の水酸化イオン透過性²⁵²⁾、溶媒による膨潤²⁵³⁾、動的力学的測定で得る吸湿試料の水性領域の T_g ²⁵⁴⁾、NMR、中性子散乱法による膜中の水の挙動^{255, 256)}、IR による水和度と解離性²⁵⁷⁾が検討された。

2.6 膜調製

CA-溶媒-水系及びポリスルホン-溶媒-非溶媒系の液-液相分離の binodal の計算と実験の比較²⁵⁸⁾、同系のスキン形成とゲル化の対応²⁵⁹⁾の Smolders の研究がある。この場合“拡散層”も考えた方がよい²⁶⁰⁾。PMLG の気体透過²⁶¹⁾、PBLG の水蒸気収着、拡散へのキャスト溶媒の影響²⁶²⁾、キャスト時の磁場の影響²⁶³⁾、グルタミン酸-メチルグルタメート共重合体の透過性、膜電位へのキャスト溶媒の影響²⁶⁴⁾がある。膜調製時凝固速度が大きい程多孔性が高くなる²⁶⁵⁾。同じ観点から分子量約 1,000 のものを通す CA 膜を作った²⁶⁶⁾。CA-アセトンキャスト液からのアセトン蒸発^{267, 268)}、関連して濃厚溶液中の溶媒の拡散と表面での抵抗²⁶⁹⁾、CA キャスト液の空気接触時間の影響²⁷⁰⁾も検討された。硝酸セルロース膜の指型孔の形成機構もある^{271, 272)}。PVC も溶媒と蒸発時間を組合せて均質膜から各種多孔膜が出

来る²⁷³⁾。PVC-ジメチルホルムアミド溶液をアルコール、エーテルに浸すと多孔膜を生ず²⁷⁴⁾。E-VA 共重合体も製膜条件と膜性能が検討され²⁷⁵⁾、含水膜をアセトン浸漬乾燥すれば良い²⁷⁶⁾。ナイロン 4 は合成、膜調製、膜物性が詳しく検討された^{277, 278)}。高分子電解質の電場配向は溶媒の誘電性による²⁷⁹⁾。CA 逆浸透膜は熱水処理で選択性が増し²⁸⁰⁾、熱処理中の失透現象も検討された²⁸¹⁾。PVA 膜の熱処理も同じ効果がある²⁸²⁾。なお、CA 膜では、分子的に浸透現象や電気浸透現象を用いて膜を“back wash”することが工夫された²⁸³⁾。再生セルロースの水素透過への水収着のヒステシスの影響²⁸⁴⁾、 γ 線照射や電顕の時用いるオスミウム酸処理の影響も論じられた^{285, 286)}。PE の熱処理、延伸と CH_2Cl_2 の移動特性の研究は続行しており^{287~289)}、高配向 PE 中の溶媒の収着、拡散も検討された²⁹⁰⁾。PET 膜の熱結晶化、一軸、二軸延伸の気体透過性への影響もある^{291~293)}。

PVA-PVAc 複合膜から PVAc を抽出して多孔膜とする条件²⁹⁴⁾、PS 架橋膜でも同様な方法²⁹⁵⁾が検討された。医用材料として期待されるポリマーラテックス膜の調製²⁹⁶⁾、無乳化剤高分子エマルジョンの非対称多孔構造^{297~299)}も検討された。

2.7 多孔膜

多孔膜は限外透過、透析膜として医用、工業的に重要で、先の雑誌類で 5 年余のこの分野の報告は応用を除き 80 編を超える。高分子自身の関与の仕方は均一膜に比して少なく、紙数にも限られており、一部のみを紹介する。

上出、真鍋他³⁰⁰⁾の多孔質の構造、キャラクタリゼーションと分離の研究は多いが綜説^{300, 301)}のみを挙げる。国外でも、ガス透過性からの多孔膜の評価³⁰²⁾、膜透過の次元解析³⁰³⁾と孔の不均一性の効果³⁰⁴⁾、水、溶媒、高分子透過性からの評価^{305~309)}があり、関連して剛、柔二種の高分子電解質のコンホメーションと排除率の関係は興味深い^{310, 311)}。

多孔膜は吸着高分子、液膜の支持体としても用いられる。水を孔部分に多く含む“wet”PVC 膜の調製とその酵素、タン白質の固定化がコラーゲン膜と比較された^{312~314)}。硝酸セルロースに支持した PEG 液体膜の N_2 、 O_2 、 CO_2 の選択透過性^{315, 316)}、ミリポアフィルターに吸着したポリグルタミン酸のヘリックス-コイル転移³¹⁷⁾、PVPyn-PS スルホン酸、PS-P-2-VPyn の二元ブロック共重合体を多孔性シリカに吸着し、イオン交換性とする検討³¹⁸⁾、円筒孔への高分子の吸着理論³¹⁹⁾がある。低分子液体の支持体としての利用も多い。

2.8 液体膜

液体膜の研究は急速に増え、前述の範囲でも 110 編を越す。高分子の寄与の仕方は支持体としてが主で、低分

子液体は膜中拡散速度を増す他、担体による促進輸送により(能動輸送は次節)。要約されたものには、液膜輸送の全体像³²⁰⁾、有機物、金属イオン分離機構^{321~323)}、排水処理への利用³²⁴⁾がある。生体関係としては、Tanfordの“The Hydrophobic Effect”が物理化学的に判り易い³²⁵⁾。生体膜脂質への環境の影響³²⁶⁾、構造研究^{327, 328)}、コレステロールの影響^{329, 330)}の綜説があり、合成二分子膜も要約された³³¹⁾。金属イオンと脂溶性複合体を作り担体となるイオノフォアには、いくつか綜説がある^{332~335)}。合成高分子のつくる金属錯体もまとめられた³³⁶⁾。

2.9 能動輸送膜

濃度勾配に逆った輸送であり、そのエネルギーは化学反応で与えられる。液体膜系が多いが高分子膜でもよい。約40報告があるが、清水^{337~339)}、讃井³⁴⁰⁾、新保³⁴¹⁾がレビューしている。必ずしも能動輸送を目指さない膜内の反応³⁴²⁾、合成二分子膜の触媒機能³⁴³⁾の綜説もある。

3. 膜に関する基礎的現象の解析

計画では、透過の熱力学、収着現象解析、収着水の構造と膜物性、二元収着拡散、自由体積、Case II挙動、化学工学的取扱い、実験法を取扱う筈であったが、紙数も尽きたので、その極く一部を紹介する。

3.1 収着現象の解析

高分子の水和³⁴⁴⁾、選択溶媒和³⁴⁵⁾、高分子-低分子間結合様式³⁴⁶⁾の綜説がある。高吸水性高分子は関心が高い^{347, 348)}。松浦らは膜透過特性と膜-液相間の物質の自由エネルギー差を結びつけ、物質の構造特性との関係を論じたが、最近の研究も多く^{349~354)}、類似の研究もある^{355~360)}。しかし、これは明らかに膜への収着性の問題である³⁶¹⁾。高分子の収着特性の研究に逆相ガスクロマトグラフィを利用し解析したものも多い^{362~368)}。

3.2 収着水の結合状態

DSC, NMR, 赤外, ラマン分光分析等により、セルロース^{369~371)}、CA^{372, 373)}、S-ヒドロキシS共重合体³⁷⁴⁾、ポリヒドロキシS誘導体^{374a)}、PMLG³⁷⁵⁾、PVA³⁷⁶⁾、PAA³⁷⁶⁾、各種アイオノマー³⁷⁷⁾、PHEMA³⁷⁸⁾、各種ヒドロゲル³⁷⁹⁾、アニオン交換膜³⁸⁰⁾、リゾチーム³⁸¹⁾、エポキシ樹脂中^{382, 383)}の水の収着結合状態が調べられた。

3.3 二元収着、拡散

主に T_g 以下の高分子-気体系で二様の収着形態があり、その拡散様式も異なるとする“dual mode”の立場の研究が多く、進展した。CA³⁸⁴⁾、PET^{385, 386)}、PAN³⁸⁷⁾、分子量の異なるPS^{388, 389)}、PVAc³⁹⁰⁾、PMMA、ポリエチルメタクリレート³⁹¹⁾等とCO₂の系が検討され、PC³⁹²⁾、CA³⁹³⁾のCO₂によるコンディショニングの効果も調べられた。ポリスルホン³⁹⁴⁾、ポリフェニレンオ

キシド³⁹⁵⁾、複合系(既述)^{108, 109, 138)}と各種気体の系、エチルセルロース-炭化水素ガス系³⁹⁶⁾、カプトンポリイミド-SO₂系³⁹⁷⁾、FEPテフロン³⁹⁸⁾、PMMA³⁹⁹⁾、PAN⁴⁰⁰⁾と水の系も検討された。拡散係数が濃度依存性をもつ場合の有機蒸気-エチルセルロース系^{401, 402)}、混合ガス系の理論と実験(PMMA-CO₂-C₂H₄)^{403~406)}も報告された。二重収着理論のLangmuir項 C_H' は問題であるが、その実験的考察がされた^{406, 407)}。おくれ時間⁴⁰⁸⁾、Langmuir式に代るFreundlich式の効用⁴⁰⁹⁾、包装技術での利用⁴¹⁰⁾も議論された。1980年までの調査は仲川がした⁴¹¹⁾。なおこの理論の酸性染料のナイロン6膜透過への応用⁴¹²⁾とその分野の綜説⁴¹³⁾がある。

3.4 自由容積理論

藤田の自由容積理論を基とする取扱いはPE-溶媒系^{414, 415)}、PE-炭化水素ガス系^{416, 417)}、PE、天然ゴム-気体系⁴¹⁸⁾、E-P共重合体-溶媒系⁴¹⁹⁾、PB-1,3-ジメチルアダマンタン系⁴²⁰⁾に適用され、係数の考察⁴²¹⁾、双極子相互作用も考慮する必要性⁴²²⁾、自己拡散係数を溶媒及び混合系の他の物性値から出す方法⁴²³⁾が検討された。PHEMA及び関連高分子中の水溶性溶質の透過^{424, 425)}、ビニルモノマーグラフトセロファン⁴²⁶⁾の塩、尿素、尿酸透過性⁴²⁶⁾、SBSブロック共重合体中の p -アミノアゾベンゼンの拡散⁴²⁷⁾、膜のイオン伝導度の考察⁴²⁸⁾にも用いられた。より詳細で因子の多いVrentas, Dudaの自由容積理論も、 T_g の影響、自己及び相互拡散係数の関係と濃度依存性、ペネトラントサイズの影響の検討に進展があった^{429~436)}。

3.5 Case II型拡散

ガラス状高分子へ溶媒が拡散する時、膨潤と緩和を伴って境界線を生ずる場合であるが、PET-溶媒系^{437~441)}、PMMA-一価アルコール系⁴⁴²⁾、PMMA-メタノール系とその解析^{443~446)}、PC-四塩化炭素系⁴⁴⁷⁾、E-VAc共重合体鹼化反応⁴⁴⁸⁾、膨潤応力の影響⁴⁴⁹⁾、試料サイズの影響^{450, 451)}、シート及び球の理論的取扱い⁴⁵²⁾、境界線の移動の計算⁴⁵³⁾が検討された。

4. 膜の応用とトピックス

医学的には、太田⁴⁵⁴⁾、中村⁴⁵⁵⁾、今西⁴⁵⁶⁾の綜説がある。除放性の論文が多いが、その綜説に中野⁴⁵⁷⁾、近藤⁴⁵⁸⁾のものがある。本もでた^{458a)}。

工業的応用には本誌の特集⁴⁵⁹⁾がある。超純水装置の動向⁴⁶⁰⁾、アルコール-水分離の膜工程、蒸溜の比較は興味深い⁴⁶¹⁾。

本稿については木下隆利氏の助力を得た。感謝する。

文 献

雑誌の略号は1.で断った。著者名は第一著者のみとしたので「承願したい」。

- 1) H. Strathmann, *J. Memb. S.*, **9**, 121 (1981)
- 2) H. K. Lonsdale, *J. Memb. S.*, **10**, 81 (1982)
- 3) H. K. Lonsdale, 膜, **6**, 305 (1981)
- 4) V. Stannett, *J. Memb. S.*, **3**, 97 (1978)
- 5) D. Woremann, *J. Memb. S.*, **7**, 127 (1980)
- 6) W. Pusch et al., *J. Memb. S.*, **10**, 325 (1982)
- 7) 滝澤 章, 織, **37**, P-346 (1981)
- 8) *Chem. Eng. News*, **60**, No. 45, 7 (1982)
- 9) J. L. Gainer et al., *J. Memb. S.*, **3**, 303 (1978)
- 10) A. Kakuta et al., *J.P.S.*, **18**, 3229 (1980)
- 11) J. L. Halary et al., *J. Appl. P.S.*, **24**, 985 (1979)
- 12) E. G. Cerrella, *J. Appl. P.S.*, **26**, 1243 (1981)
- 13) A. Takizawa et al., *J. Memb. S.*, **6**, 265 (1980)
- 14) A. K. Ghosh, *J. Appl. P.S.*, **23**, 1291 (1979)
- 15) C. Kamizawa, *J. Appl. P.S.*, **22**, 2867 (1978)
- 16) O. Tozawa et al., 膜, **7**, 309 (1982)
- 17) W. Brown et al., *J. Appl. P.S.*, **26**, 4135 (1981)
- 18) E. Nagy et al., *J. Memb. S.*, **7**, 109 (1980)
- 19) T. Uragami et al., *P.*, **23**, 192 (1982)
- 20) R. P. Wendt, *J. Memb. S.*, **5**, 23 (1979)
- 21) R. E. Kesting, *J. Appl. P.S.*, **24**, 1439 (1979)
- 22) V. T. Stannett, *J. Memb. S.*, **10**, 219 (1982)
- 23) D. S. Weinberg, *J. Memb. S.*, **3**, 309 (1978)
- 24) M. G. Katz, *J. Appl. P.S.*, **26**, 2935 (1981)
- 25) C. C. Gryte, *J. Appl. P.S.*, **22**, 2401 (1978)
- 26) Y. Sakai et al., *J. Appl. P.S.*, **22**, 1805 (1978)
- 27) R. Fielding et al., *J. Memb. S.*, **5**, 327 (1979)
- 28) R. Cowling et al., *J. Memb. S.*, **5**, 199 (1979)
- 29) 大矢晴彦他, 膜, **3**, 143 (1978)
- 30) Z. Baoquan, 膜, **7**, 115 (1982)
- 31) 田中伊都郎他, 高論, **37**, 125 (1980)
- 32) E. Sacher et al., *J. Appl. P.S.*, **23**, 2355 (1979)
- 33) E. Sacher et al., *J. Appl. P.S.*, **26**, 679 (1981)
- 34) S. C. Yoon, et al., *J. Appl. P.S.*, **27**, 4661 (1982)
- 35) S. C. Yoon et al., *J. Appl. P.S.*, **27**, 3133 (1982)
- 36) 松倉利夫, 高論, **35**, 803 (1978)
- 37) 橋本和彦, *Macromol.*, **13**, 786 (1980)
- 38) 住友 宏, 膜, **4**, 27 (1979)
- 39) 橋本和彦他, 高分子, **29**, 536 (1980)
- 40) 林 省治他, 日化誌, (7), 1164 (1981)
- 41) T. Matsumoto et al., *J. Memb. S.*, **9**, 109 (1981)
- 42) S. Miyazaki et al., 膜, **6**, 279 (1981)
- 43) E. Sacher et al., *J. Appl. P.S.*, **27**, 3893 (1982)
- 44) T. Duncan et al., *J. Appl. P.S.*, **28**, 209 (1983)
- 45) N. Yi-Yan et al., *J. Appl. P.S.*, **25**, 1755 (1980)
- 46) D. F. Shich, *J. Memb. S.*, **5**, 305 (1979)
- 47~49) 及川栄蔵他, 膜, **5**, 323 (1980), **7**, 35 (1982), 高論, **39**, 571 (1982)
- 50) 浜谷健生他, 高論, **36**, 495 (1979)
- 51) 箕浦憲彦他, 高論, **37**, 819 (1980)
- 52) T. Uragami et al., *P.*, **23**, 617 (1982)
- 53) 辻田義治, 膜, **8**, 15 (1983)
- 54) 仲川 勤他, 日化誌, (6), 860 (1983)
- 55, 56) N. Minoura et al., *J. Appl. P.S.*, **23**, 815 (1979), **22**, 1593 (1978)
- 57) T. Nakagawa et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 1227 (1981)
- 58) 滝澤 章, 高分子加工, **32**, 307 (1983)
- 59~61) A. Nakajima et al., *Macromol.*, **12**, 840, 12, 844, *P. J.*, **11**, 995 (1979)
- 63) A. Gliozzi et al., *J. Memb. S.*, **3**, 131 (1978)
- 64) T. Uragami et al., *P.*, **22**, 1155 (1981)
- 65) Y. Haruvy et al., *J. Appl. P.S.*, **26**, 3065 (1981)
- 66) 山下修蔵他, 高論, **35**, 283 (1978)
- 67) 今井庸二他, 高論, **35**, 765 (1978)
- 68, 69) 大塚保治他, 高論, **36**, 257 (1979), **37**, 507 (1980)
- 70, 71) 平林義彰他, 高論, **38**, 119 (1981), *J. Appl. P.S.*, **28**, 109 (1983)
- 72) 山田純男他, 高論, **39**, 49 (1982)
- 73) 林 和子他, 高論, **39**, 179 (1982)
- 74) C. P. Wen et al., *J. Memb. S.*, **8**, 51 (1981)
- 75) A. Penati et al., *J. Appl. P.S.*, **22**, 3213 (1978)
- 76) I. Ishigaki et al., *P. J.*, **10**, 513 (1978)
- 77) E. Hegazy et al., *J. Appl. P.S.*, **26**, 3871 (1981)
- 78, 79) G. Tealdo et al., *J. Memb. S.*, **9**, 191 (1981), **11**, 3 (1982)
- 80) 高松俊昭他, 高論, **37**, 781 (1980)
- 81) 中村好雄, 織, **35**, 77 (1979)
- 82, 83) J. Barrie et al., *J. Memb. S.*, **13**, 175, 13, 197 (1983)
- 84) 穂積啓一郎, 膜, **5**, 24 (1980)
- 85) 山田純男他, 膜, **7**, 41 (1982)
- 86) 広津敏博, 織, **39**, T-312 (1983)
- 87) A. Sharma et al., *J. Appl. P.S.*, **26**, 2205 (1981)
- 88) 浅井道彦他, 高論, **38**, 693 (1981)
- 89) P. Hinman et al., *J. Appl. P.S.*, **23**, 3651 (1979)
- 90) 長田義仁他, 日化誌, **6**, 831 (1983)
- 91~93) 山田純男他, 高論, **39**, 391 (1982), **40**, 169, **40**, 35 (1983)
- 94) J. Amouroux, *J. P. S.*, **19**, 1373 (1982)
- 95) C. Arnold et al., *J. Appl. P.S.*, **37**, 821 (1982)
- 96) 木下隆利, 高論, **40**, 493 (1983)
- 97) H. Yasuda et al., *J. P. S. Phys.*, **19**, 1285 (1981)
- 98) H. R. Thomas et al., *Macromol.*, **12**, 323 (1979)
- 99) J. Lecourtier et al., *Macromol.*, **12**, 141 (1979)
- 100) 中村吉伸他, 高論, **39**, 473 (1982)
- 101) Y. Ohtsuka et al., *J. Appl. P.S.*, **26**, 2423 (1981)
- 102) H. Gibson et al., *Macromol.*, **13**, 34 (1980)
- 103) A. Takizawa et al., 織, **39**, No. 6 (1983)
- 104) 高橋 彰他, 高論, **39**, 429 (1982)
- 105, 106) 清水敏美他, 高論, **39**, 629, **39**, 637 (1982)
- 107) J. L. Regan et al., *Macromol.*, **16**, 335 (1983)
- 108) P. Masi et al., *J. P. S. Phys.*, **20**, 15 (1982)
- 109) G. Morel et al., *J. Memb. S.*, **10**, 273 (1982)
- 110) S. Chen et al., *J. Appl. P.S.*, **25**, 1105 (1980)
- 111) Y. Kang et al., *J. Appl. P.S.*, **27**, 2025 (1982)
- 112) 土原豊治他, 膜, **7**, 123 (1982)
- 113) 中島利誠他, 織, **37**, T-342 (1981)
- 114) 上野 薫他, 膜, **4**, 103 (1979)
- 115) 黒川洋一他, 膜, **5**, 185 (1980)
- 116) M. Tamura et al., *P.*, **22**, 829 (1981)
- 117) I. Cabasso et al., *J. Appl. P.S.*, **23**, 2967 (1979)
- 118) K. Koyama et al., *J. Appl. P.S.*, **27**, 2783 (1982)
- 119~121) 梶山千里, 膜, **4**, 229 (1979), **6**, 265 (1981), *J. Memb. S.*, **11**, 39 (1982)
- 122) 鷲巢信太郎他, 日化誌, **6**, 838 (1983)
- 123~125) Y. Osada et al., *J. P. S.*, **19**, 303 (1981), *P. J.*,

- 15, 279 (1983), 日化誌, **6**, 812 (1983)
- 126) 鈴木文男他, 織, **38**, T-96 (1982)
- 127) 岩崎博四他, 高論, **35**, 487 (1978)
- 128) 河合和二郎, 高論, **37**, 157 (1980)
- 129) Y. Nakamura et al., *J. P. S.*, **20**, 165 (1982)
- 130) E. Shchori et al., *P.*, **19**, 1074 (1978)
- 131) C. Versluijs et al., *J. Memb. S.*, **14**, 229 (1983)
- 132) J. Henis et al., *J. Memb. S.*, **8**, 233 (1981)
- 133) G. Jonsson, *J. Memb. S.*, **14**, 211 (1983)
- 134, 135) R. Francesconi et al., *J. Memb. S.*, **11**, 199 (1982), **14**, 187 (1983)
- 136) C. Castellari et al., *J. Memb. S.*, **11**, 211 (1982)
- 137) G. Tiravanti et al., *J. Memb. S.*, **13**,
- 138) A. Tanioka et al., *J. P. S. Phys.*, **20**, 2197 (1982)
- 139, 140) M. Tamura et al., *J. Memb. S.*, **4**, 305, 高論, **36**, 241 (1979)
- 141) A. Apicella et al., *J. Appl. P.S.*, **27**, 1139 (1982)
- 142, 143) 黒川洋一他, 高論, **38**, 187 (1981), *J. Appl. P.S.*, **27**, 621 (1982)
- 144) K. Lee et al., *J. Appl. P.S.*, **22**, 1093 (1978)
- 145, 146) E. Drioli et al., *J. Memb. S.*, **5**, 349 (1979), **7**, 61 (1980)
- 147) 東出福司他, 高論, **38**, 611 (1981)
- 148) T. Graedel et al., *J. Appl. P.S.*, **26**, 3933 (1981)
- 149) R. Baumhardt-Neto et al., *J. P. S. P. Chem. Ed.*, **19**, 819 (1981)
- 150) E. Drioli et al., *J. Memb. S.*, **6**, 345 (1980)
- 151) A. Rosenthal et al., *J. Memb. S.*, **6**, 329 (1980)
- 152) C. Lee, *J. Appl. P.S.*, **26**, 489 (1981)
- 153) W. Pusch et al., *Desalination*, **46**, 425 (1983)
- 154) D. Ellig et al., *J. Memb. S.*, **6**, 259 (1980)
- 155) G. Paulson et al., *J. Memb. S.*, **14**, 129 (1982)
- 156) S. Hwang et al., *J. Memb. S.*, **11**, 187 (1982)
- 157, 158) G. Schulz et al., *J. Memb. S.*, **11**, 311, **12**, 183 (1982)
- 159) N. Minoura et al., *J. Appl. P.S.*, **22**, 833 (1978)
- 160) R. Macdonald et al., *J. Appl. P.S.*, **26**, 2239 (1981)
- 161) J. McBride et al., *J. Appl. P.S.*, **23**, 201 (1979)
- 162) N. Minoura et al., *J. Appl. P.S.*, **26**, 1301 (1981)
- 163) Y. Shimizu et al., *J. P. S. Phys. Ed.*, **17**, 1495 (1979)
- 164, 165) A. Tanioka et al., *Reports on Progress in Polym. Phys. in Japan*, **24**, 219 (1981), **23**, 263 (1980)
- 166) 山路禎三, 高分子, **30**, 187 (1981)
- 167) S. Aiba et al., *J. Biomedical Mater. Res.*, **16**, 181 (1982)
- 168) H. Hirota et al., 織, **35**, T496 (1979)
- 169) T. Higashimura et al., *Polym. Bull.*, **10**, 114 (1983)
- 170) 山本 豊他, 高分子, **31**, 941 (1982)
- 171) W. Koros et al., *J. Appl. P.S.*, **26**, 2805 (1981)
- 172, 173) 保坂俊太郎, 膜, **4**, 155 (1979), **5**, 245 (1980)
- 174) 三尾武志, 高分子, **31**, 298 (1982)
- 175, 176) 保坂俊太郎他, 高論, **36**, 265 (1979), 膜, **5**, 377 (1980)
- 177) M. Refojo, *J. Memb. S.*, **4**, 415 (1979)
- 178) V. Kudela, *J. Memb. S.*, **6**, 123 (1980)
- 179) W. Yang, *J. Memb. S.*, **9**, 53 (1981)
- 180) 長岡昭二他, 高論, **39**, 173 (1982)
- 181) A. Silberberg, *Macromol.*, **13**, 742 (1980)
- 182) 栗秋政光, 膜, **8**, 39 (1983)
- 183) L. Westman, *J. Appl. P.S.*, **26**, 2561 (1981)
- 184) K. Petrak, *J. Appl. P.S.*, **25**, 879 (1980)
- 185) Y. Kamiya, *J. Appl. P.S.*, **23**, 627 (1979)
- 186, 187) N. Minoura, *J. Appl. P.S.*, **26**, 2117 (1981), **24**, 965 (1979)
- 188) S. Aiba, *J. Appl. P.S.*, **27**, 1409 (1982)
- 189) M. Kruit, *J. Memb. S.*, **11**, 349 (1982)
- 190) R. Rautenbach et al., *J. Memb. S.*, **7**, 203 (1980)
- 191) H. Eustache, *J. Memb. S.*, **8**, 105 (1981)
- 192) K. Heover, *J. Memb. S.*, **10**, 253 (1982)
- 193, 194) S. Kimura, 膜, **7**, 353 (1982), **8**, 177 (1983)
- 194a) C. Larchet et al., *J. Memb. S.*, **15**, 81 (1983)
- 195) 浜谷健生他, 高論, **37**, 65 (1980)
- 196) 山田純男他, 高論, **39**, 407 (1982)
- 197, 198) 浜谷健生他, 高論, **36**, 419 (1979), **34**, 545 (1977)
- 199) F. Suzuki et al., *J. Appl. P.S.*, **27**, 2179 (1982)
- 200, 201) 山田純男他, 高論, **39**, 23 (1982), 膜, **6**, 481 (1981)
- 202, 203) 鈴木文男他, 織, **38**, T-123, **38**, 76 (1982)
- 204) J. Terada et al., *P. J.*, **14**, 347 (1982)
- 205, 206) 吉増史朗他, 日化誌, (11), 1785 (1980), (2), 276 (1981)
- 207) V. Shantora et al., *J. Appl. P.S.*, **26**, 3223 (1981)
- 208) G. Morel et al., *J. Appl. P.S.*, **23**, 2397 (1979)
- 208a) J. Neel et al., *J. Memb. S.*, **15**, 43 (1983)
- 209, 210) 鈴木文男他, 高論, **39**, 415, **39**, 423 (1982)
- 211) F. Suzuki et al., *J. Appl. P.S.*, **27**, 4229 (1982)
- 212) W. Adam et al., *J. Memb. S.*, **13**, 127 (1983)
- 213) 箕浦憲彦他, 高論, **37**, 761 (1980)
- 214) T. Kinoshita et al., *P. J.*, **12**, 475 (1980), *J. Macromol. S. Phys.*, **B17**, 30 (1980), 織, **37**, T-472 (1981), *J. Macromol. S. Phys.*, **B22**, 1 (1983), 日化誌, (6), 868 (1983)
- 215) 金城徳幸, 膜, **5**, 251 (1980)
- 216) H. Gotoh et al., *J. Memb. S.*, **5**, 227 (1979)
- 217) S. Kato et al., *J. Memb. S.*, **3**, 29 (1978)
- 218, 219) 相澤益男他, 高論, **39**, 587 (1982), 膜, **7**, 214 (1982)
- 220) 増田 等他, 膜, **5**, 316 (1980)
- 221) M. Aizawa et al., *J. Memb. S.*, **6**, 235 (1980)
- 222) 新保外志夫他, 日化誌, (6), 917 (1983)
- 223) 中垣正幸他, 膜, **4**, 183 (1979)
- 224) H. Vink, *Acta Chem. Scandinavica*, **A33**, 549 (1979)
- 225) H. Reiss et al., *J. Memb. S.*, **11**, 219 (1982)
- 226) R. Vasquez et al., *J. Appl. P.S.*, **28**, 1093 (1983)
- 227) G. Molau, *J. Memb. S.*, **8**, 309 (1981)
- 228) V. Svetlicic et al., *J. Memb. S.*, **5**, 129 (1979)
- 229) A. Habert et al., *J. Appl. P.S.*, **24**, 801 (1979)
- 230) J. Dickson, *J. Appl. P.S.*, **24**, 1341 (1979)
- 231) 西村正人, 膜, **4**, 89 (1979)
- 232, 233) 小山 清他, 膜, **5**, 189 (1980), 日化誌, **2**, 281 (1981)
- 234) 橋田 勲他, 日化誌, **3**, 443 (1981)
- 235, 236) 小山 清他, 日化誌, **2**, 288, **12**, 1933 (1981)
- 237, 238) E. Bittencourt et al., *J. Appl. P.S.*, **26**, 879, **26**, 2897 (1981)
- 239) C. Gryte et al., *J. Appl. P.S.*, **23**, 2611 (1979)
- 240, 241) 江口民行他, 膜, **3**, 289, **3**, 367 (1978)
- 241a) I. C. Bassignana et al., *J. Memb. S.*, **15**, 27 (1983)
- 242) R. Kapadia et al., *J. Appl. P.S.*, **27**, 3793 (1982)
- 243) R. Gajek et al., *J. P. S.*, **19**, 1663 (1981)
- 244) 宮本義行他, 膜, **8**, 212 (1983)

- 245) 藤本輝雄, 化学と工業, **36**, 527 (1983)
 246) J. Nussbaum et al., *J. Memb. S.*, **8**, 193 (1981)
 247a) 油川 博, 膜, **6**, 253 (1981)
 247) W. Hsu et al., *J. Memb. S.*, **13**, 307 (1983)
 248) M. Fujimura et al., *Macromol.*, **14**, 1309 (1981)
 249) T. Gierke, *J.P.S. Phys.*, **19**, 1687 (1981)
 250) T. Takamatsu et al., *J. Appl. P.S.*, **24**, 2199 (1979)
 251) J. Ceynowa, *P.*, **23**, 203 (1982)
 252) W. Koh et al., *J. Memb. S.*, **13**, 279 (1983)
 253) R. Yeo et al., *J. Memb. S.*, **9**, 273 (1981)
 254) H. Starkweather et al., *Macromol.*, **15**, 752 (1982)
 255) N. Boyle et al., *Macromol.*, **16**, 75 (1983)
 256) F. Volino et al., *J.P.S.*, **20**, 481 (1982)
 257) J. Ostrowska et al., *Coll. & Polymer S.*, **261**, 93 (1983)
 258) F. Altena et al., *Macromol.*, **15**, 1491 (1982)
 259) J. Wijmans et al., *J. Memb. S.*, **14**, 263 (1983)
 260) C. Cohen, *J.P.S.*, **17**, 477 (1979)
 261, 262, 263) N. Minoura, *J. Appl. P.S.*, **27**, 1007 (1982), **23**, 2729 (1979), *Macromol.*, **3**, 739 (1982)
 264) 木下隆利他, 織, **37**, T-480 (1981)
 265) 村上瑛一他, 膜, **4**, 247 (1979)
 266) 長谷川僚三他, 膜, **7**, 251 (1982)
 267) M. Ataka et al., *J. Memb. S.*, **11**, 11 (1982)
 268) C. Castellari et al., *J. Memb. S.*, **9**, 29 (1981)
 269) C. Hansen, *J. Appl. P.S.*, **26**, 3311 (1981)
 270) K. Sirkar et al., *J. Appl. P.S.*, **22**, 1919 (1978)
 271, 272) T. Uragami et al., *P.*, **23**, 999, **23**, 488 (1982)
 273, 274) 広瀬幸夫他, 高論, **35**, 435 (1978), *J. Appl. P.S.*, **26**, 1039 (1981)
 275) 山下修蔵他, 高論, **36**, 249 (1979)
 276) 小村育男他, 高論, **37**, 413 (1980)
 277, 278) R. Huang et al., *J. Appl. P.S.*, **26**, 1135, **26**, 1907 (1981)
 279) E. Charney et al., *Macromol.*, **13**, 66 (1980)
 280) 片岡和正他, 織, **34**, T-354 (1978)
 281) 上出健二他, 織, **34**, T-53 (1978)
 282) M. Katz et al., *J. Appl. P.S.*, **27**, 79 (1982)
 283) K. Spiegler et al., *J. Memb. S.*, **8**, 173 (1981)
 284) Y. Kamiya et al., *J. Appl. P.S.*, **23**, 627 (1979)
 285) V. Ramachandran et al., *J. Appl. P.S.*, **27**, 3427 (1982)
 286) H. Ghiradella et al., *J. Appl. P.S.*, **23**, 1583 (1979)
 287) L. Araimo et al., *J.P.S.*, **16**, 2087 (1978)
 288, 289) F. Decandia et al., *J.P.S.*, **18**, 2083 (1980), **20**, 269 (1982)
 290) J. Marshall, *P.*, **23**, 142 (1982)
 291, 292, 293) 黒田亘哉, 織, **35**, T-413 (1979), **36**, T-527, **36**, T-564 (1980)
 294) S. Hayashi et al., *J. Appl. P.S.*, **27**, 1607 (1982)
 295) D. Swatling et al., *J. Appl. P.S.*, **26**, 591 (1981)
 296) 大塚保治他, 高分子, **29**, 106 (1980)
 297, 298, 299) 大久保政芳他, 高論, **37**, 145 (1980), *J.P.S.*, **19**, 1 (1981), *J. Appl. P.S.*, **27**, 3185 (1982)
 300) 上出健二, 織, **37**, P-361 (1981)
 301) 真鍋征一, 高分子, **32**, 84 (1983)
 302) F. Altena et al., *J. Memb. S.*, **12**, 313 (1983)
 303) E. Mason et al., *J. Memb. S.*, **6**, 283 (1980)
 304) R. Wendt et al., *J. Memb. S.*, **8**, 69 (1981)
 305~309) Q. Nguyen et al., *J. Memb. S.*, **5**, 235 (1979), **7**, 141 (1980), **14**, 97 (1983), **14**, 111 (1983), **6**, 71 (1980)
 310) W. Munch et al., *J. Memb. S.*, **5**, 77 (1979)
 311) T. Long et al., *J. Memb. S.*, **9**, 13 (1981)
 312~314) S. Hirose et al., *J. Appl. P.S.*, **23**, 3193 (1979), **26**, 1039 (1981), *J. Memb. S.*, **11**, 177 (1982)
 315, 316) M. Kawakami et al., *J.P.S.*, **20**, 251 (1982), 日化誌, **6**, 847 (1983)
 317, 318) E. Pefferkorn et al., *Biopolymers*, **21**, 1451 (1982), *J.P.S.*, **19**, 27 (1981)
 319) A. Gorbunov et al., *P.*, **23**, 1133 (1982)
 320) J. Douglasway et al., *J. Memb. S.*, **12**, 239 (1982)
 321) 片岡 健, 膜, **3**, 36 (1978)
 322) 高木 誠他, 膜, **4**, 348 (1979)
 323) 松浦 剛, 膜, **7**, 54 (1982)
 324) 北川利夫, 膜, **4**, 239 (1979)
 325) C. Tanford, "The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes" John Wiley & Sons (1980)
 326) 奥山治美, 膜, **3**, 13 (1978)
 327) 京極好正, 膜, **6**, 457 (1981)
 328) 下山雄平, 膜, **3**, 179 (1978)
 329) 坂西明郎, 膜, **3**, 106 (1978)
 330) 木村徳次, 膜, **6**, 2 (1981)
 331) 国武豊喜, 膜, **4**, 166 (1979)
 332) 木村栄一, 膜, **5**, 270 (1980)
 333) 西野憲和, 膜, **5**, 338 (1980)
 334) 田伏岩夫他, 膜, **6**, 13 (1981)
 335) 築部 浩, 膜, **8**, 150 (1983)
 336) 土田英俊, 高分子, **32**, No. 8, 597 (1983)
 337~339) 清水剛夫, 膜, **3**, 26 (1978), 織, **37**, P-369 (1981), 高分子, **32**, 78 (1983)
 340) 瀧井浩平, 高分子, **32**, 90 (1983)
 341) 新保外志夫, 膜, **7**, 283 (1982)
 342) 杉浦正昭, 膜, **7**, 20 (1982)
 343) 国武豊喜, 高分子, **28**, 477 (1979)
 344) 上平 恒, 織, **39**, P-181 (1983)
 345) 小見山二郎, 織, **39**, P-188 (1983)
 346) 高岸 徹, 織, **35**, P-183 (1979)
 347) 吉武敏彦, 織, **38**, P-459 (1982)
 348) 細田喜一, 高分子, **31**, 308 (1982)
 349) T. Matsuura et al., 膜, **4**, 199 (1979)
 350, 351) R. Rangarajan et al., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17**, 46, **17**, 71 (1978)
 352) F. Hsieh et al., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **18**, 414 (1979)
 353) J. Dickson et al., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **18**, 641 (1979)
 354) F. Hsieh et al., *J. Appl. P.S.*, **23**, 561 (1979)
 355) H. Ohya et al., 膜, **5**, 179 (1980)
 356, 357) H. Nomura et al., *J. Memb. S.*, **5**, 189 (1979), *J. Appl. P.S.*, **24**, 1191 (1979)
 358~360) 戸沢修美他, 日化誌, (9), 1291 (1978), (1), 127 (1980), (2), 270 (1981)
 361) 木下隆利他, 織, **37**, T-38 (1981)
 362) 伊藤浩一, 高分子, **31**, 227 (1982)
 363) G. DiPaola-Baranyi et al., *Macromol.*, **11**, 228 (1978)
 364) U. Coelho et al., *Macromol.*, **12**, 284 (1979)
 365) J. Aspler et al., *Macromol.*, **12**, 562 (1979)
 366) K. Ito et al., *Macromol.*, **12**, 1163 (1979)
 367, 368) 中島利誠, 織, **37**, T-77 (1981), **39**, T-62

- (1983)
369, 370) K. Nakamura et al., *Text. Res. J.*, **51**, No. 9, 607, 織, **37**, T-535 (1981)
371) W. Fleming, *J.P.S.*, **17**, 199 (1979)
372) H. Burghoff et al., *J. Appl. P.S.*, **23**, 473 (1979)
373) J. Scherer et al., *J. Memb. S.*, **13**, 43 (1983)
374, 374a) 中村邦雄他, 高論, **39**, 53 (1982), *P.*, **24**, 871 (1983)
375, 376) 奈倉正宣他, 高論, **38**, 563, **38**, 577 (1981)
377) N. Sivashinsky et al., *J. Appl. P.S.*, **26**, 2625 (1981)
378) Y. Sung, *J. Appl. P.S.*, **26**, 3719 (1981)
379) D. Pedley et al., *British Polymer J.*, **11**, 130 (1979)
380) C. Heitner et al., *J. Memb. S.*, **5**, 1 (1979)
381) P. Bhaskara Rao et al., *Biopolymer*, **17**, 291 (1978)
382) R. Fuller et al., *J. Appl. P.S.*, **23**, 1871 (1979)
383) L. Jelinski et al., *Macromol.*, **16**, 1019 (1983)
384) S. Stern et al., *J.P.S.*, **16**, 735 (1978)
385, 386) W. Koros et al., *J.P.S.*, **16**, 1947 (1978), *Polym. Eng. & S.*, **20**, 14 (1980)
387) G. Huvar, *J. Memb. S.*, **6**, 185 (1980)
388~390) K. Toi et al., *J.P.S.*, **18**, 1621 (1980), *Macromol.*, **15**, 1104 (1982), *J. Memb. S.*, **13**, 15 (1983)
391) W. Koros et al., *J. Appl. P.S.*, **26**, 159 (1981)
392) A. Wonders et al., *J. Memb. S.*, **5**, 63 (1979)
393) S. Stern et al., *J. Memb. S.*, **10**, 235 (1982)
394) A. Erb et al., *J. Memb. S.*, **8**, 11 (1981)
395) K. Toi et al., *J. Appl. P.S.*, **27**, 2997 (1982)
396) A. Chan et al., *J. Memb. S.*, **3**, 117 (1978)
397) R. Felder et al., *J.P.S.*, **19**, 1895 (1981)
398) E. Sacher et al., *J. Appl. P.S.*, **24**, 1997 (1979)
399) D. Turner, *P.*, **23**, 197 (1982)
400) G. Mauze et al., *J. Memb. S.*, **12** (1982)
401) S. Stern et al., *J. Memb. S.*, **7**, 47 (1980)
402) V. Saxena et al., *J. Memb. S.*, **12**, 65 (1982)
403, 404) W. Koros, *J.P.S.*, **18**, 981 (1980), **19**, 1513 (1981)
405) E. Sanders et al., *J. Memb. S.*, **13**, 161 (1983)
406) A. Dytner, *J.P.S.*, **19**, 1657 (1981)
407) W. Koros et al., *J.P.S.*, **19**, 1655 (1981)
408) D. Bhatia et al., *J. Memb. S.*, **6**, 351 (1980)
409) Z. Grzywna et al., *J. Memb. S.*, **8**, 23 (1981)
410) P. Masi et al., *J. Memb. S.*, **12**, 137 (1982)
411) 仲川 勤, 高分子, **29**, 474 (1980)
412) Tae-Moon Tak et al., *J. Appl. P.S.*, **26**, 3325 (1981)
413) 飯島俊郎他, 織, **37**, P-353 (1981)
414, 415) O. Aboul-Nasr et al., *J. Appl. P.S.*, **23**, 1819, **23**, 1833 (1979)
416) S. Kulkarni et al., *J.P.S.*, **21**, 441 (1983)
417) S. Stern et al., *J.P.S.*, **21**, 467 (1983)
418) A. Peterlin et al., *J.P.S.*, **19**, 1003 (1981)
419) A. Kreituss, *J.P.S.*, **19**, 889 (1981)
420) E. Meerwall et al., *Macromol.*, **15**, 1115 (1982)
421) R. Kosiyanon et al., *J. Appl. P.S.*, **26**, 629 (1981)
422) S. Allen et al., *P.*, **22**, 912 (1981)
423) C. Paul, *J.P.S.*, **21**, 425 (1983)
424, 425) S. Wisniewski et al., *J. Memb. S.*, **6**, 299, **6**, 309 (1980)
426) S. Takigami et al., *J. Appl. P.S.*, **24**, 1419 (1979)
427) T. Masuko et al., *J. Appl. P.S.*, **22**, 1105 (1978)
428) N. Chand, *J. Appl. P.S.*, **27**, 4889 (1982)
429~436) J. Duda, J. Vrentas et al., *J. Appl. P.S.*, **22**, 689, **22**, 2325 (1978), **25**, 1793 (1980), **26**, 3735 (1981), *Macromol.*, **12**, 459 (1979), **13**, 1587 (1980), **16**, 261 (1983), *J.P.S.*, **17**, 1085 (1979)
437~441) 羽賀敏雄, 織, **34**, T-145, **34**, T-282, **34**, T-360 (1978), **39**, T-44 (1983), *J. Appl. P.S.*, **26**, 2649 (1981)
442) L. Nicolais et al., *J. Memb. S.*, **3**, 231 (1978)
443~446) N. Thomas et al., *P.*, **19**, 255 (1978), **22**, 627 (1981), **23**, 529 (1982), *J. Memb. S.*, **3**, 337 (1978)
447) R. Ware et al., *J. Appl. P.S.*, **26**, 2975 (1981)
448) 鈴木文男, 織, **38**, T-28 (1982)
449) T. Petropoulos et al., *J. Memb. S.*, **3**, 343 (1978)
450) H. Hopfenberg, *J. Memb. S.*, **3**, 215 (1978)
451) G. Astarita et al., *J. Memb. S.*, **4**, 165 (1978)
452) A. Peterlin, *J.P.S.*, **17**, 1741 (1979)
453) N. Peppas et al., *Coll. and Polym. S.*, **261**, 404 (1983)
454) 太田和夫, 織, **37**, P-415 (1981)
455) 中林宣男, 織, **36**, P-490 (1980)
456) 今西幸男, 膜, **8**, 75 (1983)
457) 中野真汎, 膜, **3**, 386 (1978)
458) 近藤 保, 高分子, **31**, 848 (1982)
458a) T. J. Roseman, S. Z. Mansdorf, "Controlled Release Delivery Systems", Marcel Dekker, 1983
459) 織, **37**, No. 11 (1981)
460) 佐藤久雄, 膜, **7**, 156 (1982)
461) G. Mehta, *J. Memb. S.*, **12**, 1 (1982)

(昭和58年9月18日受理)