「レビュー」特集

フィルム・膜の科学

木下 隆利・滝澤 章

1. はじめに

現在多くの関心と努力が払われている高効率分離用高分子膜の開発等、広範な分野におよぶ各種膜技術は、高分子膜への気体や溶質の収着・拡散・透過に関する研究を基礎としている。本稿ではこの膜透過・分離に関する基礎的現象の解析に注目してレビューする。1985年以降を対象とし、参照したのは Polymer Journal (P. J. と略す), J. Polym. Sci., Polym. Chem. (J. P. S. P. C.), 同 Polym. Phys. (J. P. S. P. P.), J. Appl. Polym. Sci. (J. Appl. P. S.), J. Macromol. Sci. (J. Macromol. S.), Macromolecules (Macromol.), Polymer (P.), Colloid and Polym. Sci. (C. P. S.), J. Membr. Sci. (J. Memb. S.), 高分子論文集 (高論), 繊維学会誌 (繊), 膜である。

2. 収着現象の解析

高分子-低分子の親和性に関し、ポリエチレン-各種飽和炭化水素蒸気系の収着量は、各系共通の相互作用パラメータから得た計算値と良く合う¹⁾。各種ガラス状高分子のヘンリー型気体分子の溶解度係数は、高分子の凝集エネルギー密度又は降伏応力と定量的に関係した²⁾。溶解パラメータ³⁻⁵⁾と置換基構造との関係も論じられた。収着機構に関しては、12種のセルロース系繊維⁶⁾、エポキシ樹脂⁷⁻¹⁰⁾、アイオノマー¹¹⁻¹⁴⁾、ポリウレタン¹⁵⁾など不均一系膜の収着機構解析が進展した。二元収着機構については後述する。高分子-低分子結合様式の問題は重要である。各種高分子と金属イオン、有機イオン、色素など、これらの系の選択的結合は、溶媒¹⁶⁾および pH¹⁷⁾など環境の影響を受けるが直接的には静電的相互作用^{18,19)}、疎水性相互作用²⁰⁻²⁸⁾、高分子鎖のコンホメーション²⁹⁻³⁴⁾、

水素結合³⁵⁾などが主な相互作用因子である。低分子イオンが配位することにより、高分子電解質としてふるまう結果³⁶⁻³⁸⁾もある。ケイ光分子をプローブとする解析法が注目³⁹⁻⁴³⁾された。

3. 収着水の構造と性質

イオン^{44,45)}や溶質^{46,47)}の透過性は、膜中の水の構造と性質に依存する。加えて含水高分子膜の気体透過・分離もある。ポリ (HEMA) 膜⁴⁸⁾、芳香族置換ポリアセチレン膜⁴⁹⁾は水の可塑化が酸素透過性をさらに高め、PVA 膜-水系⁵⁰⁾では LiCl やチオ尿素等の第三成分を添加すると、酸素/窒素の分離性が高まる⁵¹⁾。不凍水領域と自由水領域の並列モデルを仮定した気体透過機構の解析⁵²⁾もある。こうした収着水の挙動が NMR, DSC, 力学測定等を用いて詳しく検討され、不凍水量とその分子運動⁵³⁻⁵⁷⁾や収着水の配向と分子運動の異方性^{58,59)}が各々評価された。Nafion 膜^{60,61)}のイオンクラスターに局在した水の会合体は bulk 水に類似している。一方水素結合により高分子鎖を架橋する収着水^{62,63)}や膜の疎水性領域での特異な会合水⁶⁴⁾がある。また収着水がポリアミド⁶⁵⁻⁶⁷⁾の結晶構造など膜構造を変化させることも重要である。しかし PMMA 膜⁶⁸⁾中の収着水の挙動は複雑であった。

4. 自由容積理論

藤田の自由容積理論に基づくものが多く、各種結晶性高分子-溶媒系の拡散係数の濃度依存性⁶⁹⁾、拡散係数と膜の架橋密度との関係⁷⁰⁾や可塑剤の添加による拡散性の数値に及ぶ増加⁷¹⁾が解析された。またイオン交換膜中⁷²⁾の水の自己拡散係数は主として膜中の水分子の自由体積に依存した。一方パラメータが多いためにその適

木下隆利氏

滝澤 章氏

Science of Film and Membrane

筆者紹介 AKIRA TAKIZAWA, TAKATOSHI KINOSHITA Nagoya Institute of Technology 名古屋工業大学

滝澤 章氏は教授、工学博士、昭和52年度繊維学会賞受賞、昭和63年度高分子学会高分子科学功績賞受賞。

木下隆利氏は助手、工学博士、昭和58年度繊維学会論文賞受賞。

筆者らは高分子物理化学が専門で、本稿ではフィルム・膜の科学、特に膜透過、分離に関する基礎的現象の解析に注目してレビューしていただいた。

用が制限されるとする Vrentas, Duda の自由容積理論⁷³⁾ に関しても一連の発表がある。PVA-トルエン⁷⁴⁾, ポリエチレン-エチルベンゼン⁷⁵⁾ の各系やポリスチレン-トルエン及び THF 系⁷⁶⁾, ポリイソブレン-THF 系⁷⁷⁾ について同理論の有効性が論じられた。さらに Tg 以下の拡散現象についても同理論を拡張した^{78,79)}。ある種の低分子添加物により生じるガラス状高分子の収着拡散性の減少^{80,81)} (逆可塑化作用) については Paul ら^{80,81)} および Vrentas ら⁸²⁾ が個別に扱い、添加物混合による系の自由体積の損失を考慮し、実測結果と対応させた。加えて同逆可塑化が膜の気体分離性に与える影響⁸³⁾ も示された。一方高分子ブレンド系の気体透過性についても両成分の自由体積の加成性を仮定し、ポリメチルアクリレート/ポリエピクロルヒドリン⁸⁴⁾ やその他の系^{85,86)} が取り扱われた。さらに PVC 膜に対する一連のジアルキルフタレートの拡散係数⁸⁷⁾ の対数は拡散分子サイズと比例関係にあるが、低密度ポリエチレン中の o-, m-, p-キシレンの拡散性⁸⁸⁾ は類似した拡散分子サイズに反して大きく異なり、拡散現象の定量化における拡散分子の形の考慮を指摘した。

5. 二元収着・拡散

ガラス状高分子-気体系の収着・拡散挙動を二元収着・拡散モデルに基づいて取り扱う研究例は多く、進展した。多くの系⁸⁹⁻⁹²⁾ において、二元収着・拡散パラメータの物理的意味が考察された。透過測定から二元収着・拡散パラメータを決める手法⁹³⁾ もある。高分子-低分子間に強い相互作用がある系では有機溶媒⁹⁴⁾ や色素⁹⁵⁾ 等も二元収着機構を示す。また Tg 以上でも二元収着が生じる系⁹⁶⁾ と Tg 以下でもこれが生じない系⁹⁷⁾ がある。

高分子ブレンド系^{98,99)} では気体の収着測定の結果を基にブレンド系の相互作用パラメータを得、その相溶性が論じられた。

一方ガラス状高分子膜による気体の分離機構¹⁰⁰⁾ や混合気体の透過・分離機構¹⁰¹⁻¹⁰³⁾ の解析も二元収着・拡散モデルの適用を得た。特にポリカーボネートに対して CO₂ と ¹⁴CO₂ を適用した系¹⁰³⁾ では膜中でラングミュア型収着モードにおける両気体の競合が生じていることを実証した。加えて固定キャリアーによる気体の促進輸送の機構¹⁰⁴⁻¹¹⁰⁾ やガラス状高分子-気体系の収着・脱着過程¹¹¹⁾ も同モデルを用いて解析された。

ガラス状高分子-CO₂系の収着過程における可塑化¹¹²⁻¹²¹⁾ を考慮した二元収着・拡散モデルが、実測結果と良好な対応を得た¹¹⁹⁻¹²¹⁾。またポリスルホン-CO₂系の透過挙動^{122,123)} は 4 種の拡散モードによって解析され

た。また Eyring の遷移状態論を基とする二元拡散モデルの導出がある¹²⁴⁾。

さらに熱処理¹²⁵⁻¹²⁷⁾, 延伸¹²⁸⁾ や CO₂ の圧処理¹²⁹⁻¹³⁴⁾ などによるガラス状高分子の構造変化とその気体分離への寄与が二元収着・拡散パラメータを用いて論じられた。同様に非対称膜のスキン層のキャラクタリゼーション¹³⁵⁾ やタクティシティの異なる PMMA 膜構造の比較¹³⁶⁾ などとも同パラメータを用いて行われた。

6. 荷電膜の熱力学

荷電膜へのイオン分配は一般にドナン分配則の適用を受けるが、塩の膜内濃度がドナン分配とラングミュア型吸着の和¹³⁷⁾ で示される系や分配係数の濃度依存性に基づいてドナン分配則からずれる系¹³⁸⁾ もある。一方荷電セルロース膜-ベンゼンスルホン酸ナトリウム系のドナン分配則からのずれは固定電荷の不均一分布に帰せられた^{139,140)}。これを膜電位、塩透過式にも適用して実測値との良好な一致を得た¹⁴¹⁾。

不可逆過程の熱力学を基とする荷電膜現象の取り扱いが多い。荷電膜の両側に異種濃度の塩を配して生じる bi-ionic 電位の理論式の導出^{142,143)} と実測結果との対応^{144,145)} がある。温度勾配下における熱膜電位の理論式¹⁴⁶⁾ も実測値と比較¹⁴⁷⁾ された。また温度勾配下における熱浸透による物質移動の効率を示すソーレー係数が求められた¹⁴⁸⁾。Nafion-NaCl 系¹⁴⁹⁾ では膜内における Cl⁻ と水との摩擦係数が非常に大きいことや、Nafion-NaOH 系¹⁵⁰⁾ では Na⁺-OH⁻間の強い相互作用が種々の膜現象に影響する。また不可逆過程の熱力学と膜透過の摩擦論的モデルを結合して、4 種の現象論的係数から、膜-水-溶質系の各対の摩擦係数と溶質の分配係数を得る手法¹⁵¹⁾ が示された。さらに電気浸透測定より得られる膜の固定電荷密度の最大値が見積もられた¹⁵²⁾。

高分子イオンコンプレックス膜はアルカリ金属イオンの能動輸送^{153,154)} を示し、その駆動力は膜電位差に関係¹⁵⁵⁾ した。一方高分子イオンコンプレックス膜の能動輸送挙動が多成分イオン系に関するドナン分配と Nernst-Plank の式を用いて解析¹⁵⁶⁾ された。

一方荷電膜の分離機構に関し、塩排除率が膜の固定電荷密度と分配係数から求められた¹⁵⁷⁾。両性イオン交換膜¹⁵⁸⁾ はイオンふるいとして用いられる可能性があり、また荷電型限外ろ過膜¹⁵⁹⁾ はタンパク質分離の可能性がある。カチオン交換樹脂¹⁶⁰⁾ のイオン交換速度は樹脂近傍の水相におけるカチオンの拡散速度に律せられた。

ウレアーゼを含むバイポーラー型荷電膜¹⁶¹⁾ に関し、その反応-分離システムとしての可能性が定量的に検討された。さらに新規モザイク荷電膜¹⁶²⁻¹⁶⁴⁾ の調製と分

離特性が示された。

7. Case II 拡散

収着過程において膜中の溶媒の濃度分布にきわめてシャープな境界面が生じることを特徴とする。最近の研究例としては、結晶化を伴う場合の数学的モデル¹⁶⁵⁾、ゴム弾性理論による解析^{166,167)}、現象論的モデルの適用¹⁶⁸⁾や圧縮成形した PMMA-メタノール系の二次元拡散モデルによる解析¹⁶⁹⁾などがある。また架橋密度^{170,171)}、溶媒の膜膨潤力^{172,173)}、収着による Tg の低下^{174,175)} が各々 Case II 過程に与える影響や同過程の温度依存性¹⁷⁶⁾ が検討された。

8. その他

ガラス状高分子等による気体分離や、荷電膜によるイオンや溶質の分離機構、およびこれに関連する基礎的現象の研究例は既述したので、残された課題としてパーバレーションによる液-液分離とキャリアーによる選択促進輸送をこの節でまとめて述べる。

パーバレーションによる分離プロセスは溶解・拡散機構に伴う¹⁷⁷⁻¹⁸¹⁾。注目される水-エタノール系の場合、共重合、グラフト、ブレンドや複合系膜の調製により、膜の極性を制御して水¹⁸²⁻¹⁹³⁾ 又はエタノール^{179,180,194-198)} の選択性を付与する。このような溶解支配型の分離の場合、膜内の極性や溶解パラメータ^{179,180)} が選択性のひとつの指標となる。膜の密化は分子サイズの大きいエタノールの拡散を相対的に下げ、水選択透過性を向上させた¹⁹⁹⁾。

一般則を立てることは困難だが、ゴム状高分子では選択性は基本的に溶解性の差に規定され、ガラス状では密な高分子ほど溶解性に加え拡散性の差が選択性を決める重要な因子となる¹⁷⁷⁾。その他水-溶媒^{181,200)}、酸²⁰¹⁾ 等の分離も扱われた。

一方キャリアーを用いる選択的促進輸送系について、クラウンエーテル²⁰²⁻²⁰⁴⁾ や β -ジケトン²⁰⁵⁾ を移動キャリアーとする含浸型液体膜のアミノ酸や Cu の高い選択性と透過性があるが、膜内の拡散性が外部溶液相と同程度に高いか、液体膜の厚さが極度に薄い場合以外は、膜内拡散を律速とするモデル^{203,205)} で正確に扱える。一方ビリジン残基を固定キャリアーとする固体膜による有機酸²⁰⁶⁾ とハロゲンイオン²⁰⁷⁾ の促進輸送がある。膜中での固定キャリアーの可動距離がキャリアー間の距離より大となる様な固定キャリアー密度以上において輸送が生じるとして、その機構が解析²⁰⁸⁾ された。ポルフィリンを固定キャリアーとする O₂ の選択的促進輸送の解析には二元収着・拡散モデルが適用された¹⁰⁴⁻¹¹⁰⁾ (既述)。

紙面も尽きたので総説^{209,210)} の紹介のみにとどめるが、膜の構造と透過性の関係についても系統的研究が進展していることを付け加えたい。関連して構造の安定な LB 膜^{211,212)} や液晶膜^{213,214)} の調製と透過性が検討されている。特異的かつ明確な構造を有するこれらの膜を利用して、膜構造-透過性の関係についてさらに詳細な知見が得られることを期待する。

文 献

雑誌の略号は1.で断った。筆者名は第一筆者のみとしたので了承願いたい。

- 1) E. F. Castro, *J. Memb. S.*, **31**, 235 (1987).
- 2) T. A. Barbari, *J. P. S. P. P.*, **26**, 729 (1988).
- 3) A. Bottino, *J. P. S. P. P.*, **26**, 785 (1988).
- 4) E. Morel, *P.*, **26**, 1719 (1985).
- 5) V. Bellenger, *J. Appl. P. S.*, **37**, 2563 (1989).
- 6) K. Kohata, 織, **42**, T-137 (1986).
- 7) C. M. Fisher, *J. P. S. P. C.*, **25**, 2931 (1985).
- 8) A. N. Netravali, *J. Appl. P. S.*, **31**, 1531 (1986).
- 9) H. P. Hu, *J. P. S. P. C.*, **25**, 1235 (1987).
- 10) B. K. Kelly, *J. P. S. P. P.*, **26**, 1261 (1988).
- 11) D. J. Yarusso, *P.*, **26**, 371 (1985).
- 12) K. Itoh, *J. Appl. P. S.*, **32**, 3335 (1986).
- 13) H. Xie, *P.*, **29**, 1216 (1988).
- 14) 安田, 高論, **46**, 347 (1989).
- 15) N. S. Schneider, *J. P. S. P. P.*, **27**, 939 (1989).
- 16) A. M. Lyons, *Macromol.*, **21**, 3125 (1988).
- 17) H. G. Linde, *J. P. S. P. P.*, **26**, 1485 (1989).
- 18) M. R. Kratz, *P.*, **27**, 1641 (1986).
- 19) S. D. Alexandratos, *Macromol.*, **21**, 2905 (1988).
- 20) Y. Morishima, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4081 (1985).
- 21) H. Kozuka, *J. P. S. P. C.*, **23**, 1243 (1985).
- 22) S. E. Webber, *Macromol.*, **19**, 1658 (1986).
- 23) Y. J. Lim, *J. P. S. P. C.*, **24**, 503 (1986).
- 24) Y. Ihara, *J. Appl. P. S.*, **36**, 891 (1988).
- 25) T. Takagishi, *J. P. S. P. C.*, **25**, 2585 (1987).
- 26) B. Boussouira, *J. P. S. P. P.*, **26**, 649 (1988).
- 27) A. Slama-Schwok, *Macromol.*, **21**, 764 (1988).
- 28) T. Seo, *J. Appl. P. S.*, **37**, 3011 (1989).
- 29) 仲村, 織, **41**, T-353 (1985).
- 30) H. Hirai, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **59**, 109 (1986).
- 31) Y. Kurimura, *J. Macromol. S.*, **A24**, 419 (1987).
- 32) K. Kurita, *P. J.*, **20**, 1083 (1988).
- 33) Y. Kurimura, *Macromol.*, **22**, 1645 (1989).
- 34) E. Pezron, *Macromol.*, **22**, 1169 (1989).
- 35) M. B. Huglin, *J. P. S. P. P.*, **26**, 1067 (1988).

- 36) H. Ochiai, *P. Commun.*, **27**, 366 (1986).
37) I. Ricka, *Macromol.*, **18**, 83 (1985).
38) E. Pezron, *Macromol.*, **21**, 1121 (1988), **22**, 2656 (1989).
39) K. J. Shea, *Macromol.*, **22**, 1722 (1989).
40) R. Popli, *Macromol.*, **22**, 1484 (1989).
41) N. Yoshino, *Macromol.*, **18**, 1513 (1985).
42) J. Kido, *Macromol.*, **21**, 1872 (1988).
43) Y. Okamoto, *J. Macromol. S.*, **A25**, 1385 (1988).
44) J. Colin, *P.*, **29**, 1879 (1988).
45) S. M. Murphy, *P.*, **29**, 1887 (1988).
46) A. Higuchi, *J. Appl. P. S.*, **32**, 3229 (1986).
47) 仲川, 高論, **43**, 819 (1986).
48) J. W. Parker, *J. P. S. P. C.*, **26**, 1179 (1988).
49) B. Z. Tang, *J. P. S. P. P.*, **27**, 1261 (1989).
50) A. Higuchi, *P.*, **26**, 1207 (1985).
51) W. Z. Zhang, *J. Memb. S.*, **31**, 147 (1987), **35**, 311 (1988), **42**, 303 (1989).
52) A. Higuchi, *J. Memb. S.*, **25**, 171 (1985).
53) G. Smyth, *Macromol.*, **21**, 3198 (1988).
54) T. W. Wilson, *Macromol.*, **21**, 1186 (1988).
55) F. X. Quinn, *Macromol.*, **21**, 3191 (1988).
56) G. S. Haldanker, *J. Appl. P. S.*, **37**, 3137 (1989).
57) M. Demura, *J. Appl. P. S.*, **36**, 535 (1988).
58) K. Matsumura, *J. P. S. P. P.*, **25**, 2149 (1987), **26**, 2215 (1988).
59) T. Asakura, 織, **44**, 535 (1988).
60) S. Kumar, *J. P. S. P. P.*, **24**, 1767 (1986).
61) G. Martini, *Macromol.*, **22**, 1743 (1989).
62) K. Pathmanathan, *P.*, **29**, 303 (1988).
63) T. Hatakeyama, *P.*, **28**, 1282 (1987).
64) O. Nomura, *P. J.*, **17**, 747 (1985).
65) N. S. Murthy, *J. P. S. P. P.*, **23**, 2549 (1985).
66) C. Birkinshaw, *P. Commun.*, **28**, 286 (1987).
67) N. S. Murthy, *Macromol.*, **22**, 1261 (1989).
68) L. S. A. Smith, *P.*, **29**, 1871 (1988).
69) J. A. Horas, *J. P. S. P. P.*, **27**, 175 (1989).
70) H. Kita, *P. J.*, **20**, 485 (1988).
71) J. Zhang, *Macromol.*, **21**, 1811 (1988).
72) C. Buttersack, *J. P. S. P. P.*, **27**, 1551 (1989).
73) J. S. Vrentas, *J. P. S. P. P.*, **23**, 275 (1985).
74) J. S. Vrentas, *J. P. S. P. P.*, **23**, 289 (1985).
75) J. S. Vrentas, *J. Appl. P. S.*, **34**, 587 (1987).
76) J. S. Vrentas, *J. P. S. P. P.*, **27**, 1179 (1989).
77) M. R. Landry, *Macromol.*, **21**, 1158 (1988).
78) J. S. Vrentas, *J. Appl. P. S.*, **33**, 2581 (1987).
79) J. S. Vrentas, *J. P. S. P. P.*, **26**, 1059 (1988).
80) Y. Maeda, *J. P. S. P. P.*, **25**, 957, 981, 1005 (1987).
81) D. R. Paul, *J. Memb. S.*, **40**, 109 (1989).
82) J. S. Vrentas, *Macromol.*, **21**, 1470 (1988).
83) Y. Maeda, *J. Memb. S.*, **30**, 1 (1987).
84) J. S. Chiou, *J. Appl. P. S.*, **30**, 1173 (1985).
85) J. S. Chiou, *J. Appl. P. S.*, **34**, 1503 (1987).
86) J. A. Barrie, *P.*, **30**, 327 (1989).
87) R. F. Storey, *Macromol.*, **22**, 289 (1989).
88) M. Saleem, *J. Appl. P. S.*, **37**, 617 (1989).
89) W. J. Koros, *J. P. S. P. P.*, **23**, 1611 (1985).
90) E. Casur, *J. Appl. P. S.*, **31**, 1441 (1986).
91) R. T. Chern, *J. Memb. S.*, **35**, 103 (1987).
92) F. R. Sheu, *J. P. S. P. P.*, **26**, 883 (1988).
93) K. Toi, *J. P. S. P. P.*, **24**, 121 (1986).
94) C. P. A. Liu, *J. Appl. P. S.*, **35**, 21 (1988).
95) T. Seo, *J. Appl. P. S.*, **36**, 1443 (1988).
96) L. P. Thuy, *C. P. S.*, **266**, 614 (1988).
97) S. A. Stern, *J. P. S. P. P.*, **27**, 405 (1989).
98) J. S. Chiou, *J. Appl. P. S.*, **32**, 4793 (1986).
99) H. Hachisuka, *P. J.*, **21**, 417 (1989).
100) W. J. Koros, *J. P. S. P. P.*, **23**, 1611 (1985).
101) S. M. Jordan, *J. Memb. S.*, **30**, 191 (1987).
102) W. R. Vieth, *J. Memb. S.*, **38**, 1 (1988).
103) M. M. Alger, *J. Memb. S.*, **27**, 97 (1989).
104) H. Nishide, *Macromol.*, **19**, 494 (1986).
105) E. Tsuchida, *Macromol.*, **20**, 1907 (1987).
106) M. Ohyanagi, *Macromol.*, **21**, 1590 (1988).
107) E. Tsuchida, *J. Macromol. S.*, **A25**, 1327 (1988).
108) H. Nishide, *J. P. S. P. C.*, **27**, 1439 (1989).
109) 吉川, 高論, **43**, 729 (1986).
110) M. Yoshikawa, *J. Appl. P. S.*, **35**, 145 (1988).
111) S. Subramanian, *J. P. S. P. P.*, **27**, 1209 (1989).
112) J. S. Chiou, *J. Appl. P. S.*, **30**, 2633 (1985).
113) E. S. Sanders, *J. Memb. S.*, **37**, 63 (1988).
114) J. S. Chiou, *J. Appl. P. S.*, **30**, 4019 (1985).
115) Y. Kamiya, *J. P. S. P. P.*, **24**, 535 (1986).
116) J. S. Chiou, *J. Appl. P. S.*, **32**, 2897 (1986).
117) J. S. Chiou, *J. Memb. S.*, **32**, 195 (1987).
118) J. S. Chiou, *J. Appl. P. S.*, **33**, 1823 (1987).
119) Y. Kamiya, *J. P. S. P. P.*, **26**, 1409 (1988).
120) S. Zhou, *J. P. S. P. P.*, **27**, 205 (1989).
121) J. S. Chiou, *J. Memb. S.*, **45**, 167 (1989).
122) E. Sada, *J. Memb. S.*, **35**, 117 (1987).
123) E. Sada, *J. Appl. P. S.*, **35**, 1497 (1988).
124) J. H. Petropoulos, *J. P. S. P. P.*, **26**, 1009 (1988).

- 125) H. Hachisuka, *P.*, **29**, 2050 (1988).
126) H. Hachisuka, *J. Appl. P. S.*, **35**, 1333 (1988).
127) J. S. Vrentas, *J. Appl. P. S.*, **36**, 1933 (1988).
128) M. J. E. Hibri, *J. Appl. P. S.*, **30**, 3649 (1985).
129) J. S. Chiou, *J. Appl. P. S.*, **30**, 3911 (1985).
130) N. Muruganandam, *J. P. S. P. P.*, **25**, 1999 (1987).
131) T. Hirose, *J. Appl. P. S.*, **35**, 1715 (1988).
132) Y. Kamiya, *J. P. S. P. P.*, **26**, 159 (1988).
133) S. M. Jordan, *J. Memb. S.*, **43**, 103 (1989).
134) T. Hirose, *J. Appl. P. S.*, **37**, 1513 (1989).
135) E. Sada, *J. P. S. P. P.*, **26**, 1035 (1988), **27**, 919 (1989).
136) K. E. Min, *J. P. S. P. P.*, **26**, 1021 (1988).
137) T. Nakanishi, *J. Memb. S.*, **26**, 263 (1986).
138) A. Higuchi, *J. Appl. P. S.*, **31**, 419 (1986).
139) 木村, 織, **43**, 173 (1987).
140) J. H. Petropoulos, *J. Memb. S.*, **38**, 39 (1988).
141) 木村ら, 織, **44**, 1 (1988).
142) M. Tasaka, *J. Memb. S.*, **24**, 29 (1985).
143) F. A. Siddiqi, **27**, *J. P. S. P. P.*, 1499 (1989).
144) M. Tasaka, 膜, **12**, 431 (1987).
145) M. Tasaka, *J. Memb. S.*, **38**, 27 (1988).
146) M. Tasaka, *Pure and Appl. Chem.*, **58**, 1637 (1986).
147) O. Sekiguchi, 膜, **12**, 441 (1987).
148) 本田, 高論, **43**, 771 (1986).
149) A. Narebska, *J. Memb. S.*, **25**, 153 (1985).
150) A. Narebska, *J. Memb. S.*, **30**, 125 (1987).
151) B. Tomicki, *J. Memb. S.*, **39**, 11 (1988).
152) A. K. Chakravarti, *J. Memb. S.*, **22**, 111 (1985).
153) Y. Kikuchi, *J. Appl. P. S.*, **30**, 2565 (1985).
154) Y. Kikuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **60**, 375 (1987).
155) Y. Kikuchi, *J. Appl. P. S.*, **35**, 259 (1988).
156) M. Higa, *J. Memb. S.*, **37**, 251 (1988).
157) 仲川, 高論, **46**, 37 (1989).
158) K. Kaibara, *J. Memb. S.*, **29**, 37 (1986).
159) H. Miyama, *J. Appl. P. S.*, **36**, 925 (1988).
160) F. M. Perez, *J. Macromol. S.*, **A 24**, 155 (1987).
161) Y. Yokoyama, *J. Memb. S.*, **38**, 223 (1988).
162) S. Takahashi, *P. J.*, **18**, 41 (1986).
163) H. Kawatoh, *Macromol.*, **21**, 625 (1988).
164) Y. Isono, *J. Memb. S.*, **43**, 205 (1989).
165) C. J. Durning, *P.*, **26**, 119 (1985).
166) C. J. Durning, *P.*, **26**, 131 (1985).
167) J. Klier, *P.*, **28**, 1851 (1987).
168) H. M. Tong, *J. P. S. P. P.*, **27**, 689 (1989).
169) J. P. Harmon, *P.*, **29**, 1221 (1988).
170) M. J. Smith, *P.*, **26**, 569 (1985).
171) K. G. Urdahl, *J. Appl. P. S.*, **33**, 2669 (1987).
172) D. A. Winkler, *J. Appl. P. S.*, **35**, 51 (1988).
173) G. F. Billovits, *P.*, **29**, 1468 (1988).
174) M. A. Grayson, *J. P. S. P. P.*, **25**, 935 (1987).
175) A. R. Berens, *J. Appl. P. S.*, **37**, 901 (1989).
176) R. C. Lasky, *P.*, **29**, 1131 (1988).
177) C. M. Bell, *J. Memb. S.*, **36**, 315 (1988).
178) T. Iwatsubo, 織, **44**, 367 (1988).
179) M. Yoshikawa, 織, **44**, 551 (1988).
180) M. Yoshikawa, *J. Appl. P. S.*, **37**, 299 (1989).
181) Y. M. Lee, *J. Memb. S.*, **44**, 161 (1989).
182) M. Yoshikawa, *J. P. S. P. C.*, **26**, 335 (1988).
183) K. Ichimura, *J. P. S. P. C.*, **25**, 1475 (1987).
184) T. Hirotsu, *J. Appl. P. S.*, **36**, 1717 (1988).
185) T. Hirotsu, *J. Appl. P. S.*, **34**, 1159 (1987).
186) T. Hirotsu, *J. Appl. P. S.*, **36**, 177 (1988).
187) I. Cabasso, *J. Memb. S.*, **24**, 101 (1985).
188) A. Wenzlaff, *J. Memb. S.*, **22**, 333 (1985).
189) M. Yoshikawa, *P. J.*, **17**, 363 (1985).
190) M. Yoshikawa, *P. J.*, **17**, 1281 (1985).
191) M. Yoshikawa, *Macromol.*, **19**, 47 (1986).
192) M. Yoshikawa, 膜, **10**, 247 (1985).
193) M. Yoshikawa, *J. P. S. P. C.*, **24**, 1585 (1986).
194) M. Yoshikawa, 膜, **12**, 158 (1986).
195) M. Yoshikawa, *J. P. S. P. C.*, **26**, 89 (1988).
196) K. Okamoto, *P. J.*, **19**, 747 (1987).
197) K. Ishihara, *J. Appl. P. S.*, **34**, 437 (1987).
198) H. J. C. te Hennepe, *J. Memb. S.*, **35**, 39 (1987).
199) 鳥井, 高論, **46**, 445 (1989).
200) Y. Nagase, *J. Appl. P. S.*, **37**, 1259 (1989).
201) R. Y. M. Huang, *J. Appl. P. S.*, **35**, 1191 (1988).
202) T. Yamaguchi, 膜, **10**, 178 (1985).
203) 山口, 高論, **43**, 787 (1986).
204) M. Bryjak, *J. Memb. S.*, **37**, 287 (1988).
205) P. A. O'Hara, *J. Memb. S.*, **44**, 273 (1989).
206) M. Yoshikawa, *J. Memb. S.*, **26**, 51 (1986).
207) M. Yoshikawa, *Macromol.*, **19**, 995 (1986).
208) E. L. Cussler, *J. Memb. S.*, **43**, 149 (1989).
209) T. H. Kim, *J. Memb. S.*, **37**, 45 (1988).
210) C. L. Lee, *J. Memb. S.*, **38**, 55 (1988).
211) 国武, 膜, **12**, 382 (1987).
212) T. Kunitake, *Macromol.*, **22**, 485 (1989).
213) R. K. Bhaskar, *J. Memb. S.*, **24**, 83 (1985).
214) T. Kajiyama, *J. Macromol. S.*, **A25**, 583 (1988).