分子インプリント膜

吉川正和

京都工芸繊維大学 大学院生体分子工学専攻 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎

Molecularly Imprinted Membranes

Masakazu Yoshikawa

Department of Biomolecular Engineering, Kyoto Institute of Technology,
Matsugasaki, Kyoto 606-8585, Japan

Permselectivity and efficiency in membrane separation are greatly dependent on a couple of factors, such as solubility, in other words, affinity between a membrane and a target substrate and diffusivity of the given substrate. Among those two factors, it can be regarded that the former is arbitrarily controlled a wide range compared with the latter. From this, it is indispensable to introduce molecular recognition site, which rigorously discriminate between the target molecule and others, into synthetic membranes so that those membranes may transport it with high efficiency and selectivity. Molecular imprinting is regarded as one of the most facile methods to introduce molecular recognition sites into synthetic membranes and various separation membranes were prepared by molecular imprinting. Instead of pioneering 'molecular imprinting', emerging 'alternative molecular imprinting' can directly convert various polymeric materials into molecularly imprinted materials or molecularly imprinted membranes. In order to obtain molecularly imprinted membranes with high flux and high permselectivity, electrospray deposition is one of plausible methods. To this end, polymeric materials were directly converted into molecularly imprinted nanofiber membranes by simultaneously applying electrospray deposition and alternative molecular imprinting. In the present review, the application of molecular imprinting to membrane separation will be surveyed.

Key words : membranes / molecularly imprinted nanofiber membranes / molecular imprinting / molecular recognition / permselectivity / separation

1. はじめに

混合物あるいは夾雑物の中から目的とする物質を分離することは、化学工業のあらゆる分野において重要なプロセスである。温和な操作条件下において、簡便かつ連続的に高効率、高選択な物質分離を可能にする分離技術として分離膜による物質分離が挙げられる¹⁾。Fig. 1に示したように、海水淡水化、生活用水確保、燃料電池隔膜などに代表される「資源・

エネルギー問題」、温室効果ガスである二酸化炭素、一酸化窒素、さらには揮発性有機化合物 (VOC) などの回収や分離等に代表される「環境問題」、最後に、血液透析、人工肺などに代表される「医療問題 (高齢化社会)」の解決支援において、分離膜が“Membranes for a Better World”として既に貢献している²⁾。このように、分離膜は、「安全・安心社会のための膜」の機能を担っている。また、これまでも増して、今後のさらなる貢献が分離膜に求められている。言い換えれば、Fig. 1にも示したように、これら分離膜は「グリーン機能膜」とも呼べるものである。Fig. 2に示すように、分離を目的とする物質が夾雑物と分子量が大きく異なるなど、その物性が大き

Fig. 1 Green membranes, which can solve any global problems present world has faced.

く異なる場合は、それらの分離は比較的容易である。しかしながら、構造異性体や鏡像異性体などのように、その分子形状や物性が酷似している化合物の分離は、従来の分離技術をもってするなら、困難を極めることが予想される。蒸留における共沸化合物や沸点近接化合物の分離においては、浸透気化法や蒸気透過法を適用することにより、それらの分離が容易に行なわれるが¹⁾、これらに関してもさらなる分離能の向上が望まれる。

分離膜により物質分離が溶解-拡散機構に従って膜輸送が行なわれていると考えるなら、分離膜による分離は、溶解度選択性(分配選択性)ならびに拡散性選択性の両者によって決定される^{1, 3)}。拡散性選択性は、主に拡散する物質の分子の大きさに依存することから、拡散性選択性を改善することにより透過選択性を大きく変化させることは困難であろう。一方、膜が非多孔膜の場合においては溶解度選択性、また、膜が多孔膜のときには膜への分配の相違(分配選択性)、いずれの場合においても目的とする標的化合物の膜への取り込みの選択性は、拡散性選択性と比べると、広範囲にわたって変化させることが可能である。言い換えれば、標的化合物に対する膜の親和性を制御することにより分離が達成されるであろう。この標的化合物に対する親和性を膜に賦与することにより、目的とする分離膜が獲得される。本稿において、膜への親和性の賦与の有力な一つの方法とみなされる、分子インプリント法を適用した分離膜の創成に関して述べる。

2. 分子インプリント法

高効率、高選択に目的とする物質を膜分離するためには、その基質を分子認識し、膜内へ優先的に取り込む必要がある。そのような分子認識を目的とした化合物としてクラウンエーテルをはじめとして多

Fig. 2 Two types of membrane separations carried out by difference in a molecular size (above) or by that in affinity (below).

くの研究がある^{4~10)}。しかしながら、これらの化合物の合成には多大な時間と労力を要すると共に、高度な有機合成の知識と経験が要求される。さらには、それらの分子認識を目的に合成された化合物は、溶液系での分子認識能が検討されており、それらを分離膜内へ導入したときに、溶液系のときと同様な分子認識能を発現できるか否かが危惧されるところである。概して、分子認識化合物は複雑・高機能物質であり、簡便に高機能な分子認識化合物を得る必要がある。この要請に応える方法として分子インプリント法が挙げられる。分子インプリント法は、近年、再び注目を集めるに至っている方法である。いわば、石膏が固化するまで、その中に指を入れておくと、その入っていた指に合致した穴がその石膏中に形成される。このようなことを分子(サブナノメートル)レベルで、特定の分子(鑄型分子)に対して相補的な相互作用点をもつ材料を簡便に調製する方法である。換言すれば、カギに相補的なカギ穴を創成し、それを材料として利用することに他ならない。すなわち、分子インプリントにおける鑄型分子とそれにより創成された分子認識部位は、Emil Fischerが酵素の触媒反応に関して提案した、「カギとカギ穴理論」に相当する¹¹⁾。

分子インプリント法は、シリカゲルの調製において始めて報告された^{12, 13)}。有機高分子への分子インプリントの適用は1972年のWulffらの報告に端を発する¹⁴⁾。また、Klotzらも1972年に独立して有機高分子への分子インプリントを報告するに至っている¹⁵⁾。有機高分子への分子インプリント法はFig. 3に示したように、共有結合による分子インプリントと非共有結合による分子インプリントとがある。Wulffらの方

Fig. 3 Schemes of the covalent and noncovalent molecular imprinting.

Fig. 4 Various functional monomers for noncovalent molecular imprinting.

法は、共有結合による分子インプリントである。これは、鋳型分子に共有結合により重合性を結合させ、これを架橋剤と共に重合する。得られた重合体より鋳型分子を除去することにより、鋳型分子あるいは鋳型分子類似化合物に対して分子認識能を示す分子インプリント高分子を得る方法である。一方、Klotzらによる報告は、非共有結合による分子インプリントの範疇に属するものである。1981年のMosbachらによる報告¹⁶⁾を機に、非共有結合による分子インプリントが活発に行なわれるようになってきた。非共有結合による分子インプリントは共有結合による分子インプリントに比較して、その調製がより容易であり、近年においては、分子インプリントは殆ど非共有結合による分子インプリントにより

行なわれている。また、金属イオンの分子認識を目的とした分子インプリントは、1976年から非共有結合による分子インプリントを採用して始められた¹⁷⁾。

このように、分子インプリント法は、容易に分子認識材料を獲得することが出来る方法である。その反面、鋳型分子により刷り込まれた分子認識部位の分子記憶の保持を目的に、分子インプリント材料調製において多量の架橋剤を用いている。換言すれば、得られた分子インプリント材料は三次元架橋構造を取っており、その結果、あらゆる溶媒に対して不溶性となっている。このことより、ある標的化合物の認識部位を賦与された分子インプリント材料は一旦不要となったとき、その分子インプリント材料の標的化合物とは分子形状が全く異なる新たな標的化合

Fig. 5 Scheme of alternative molecular imprinting.

物のための分子インプリント材料へと再生することは適わない。また、究極の分子認識は形状認識（空間適合）であろうが、分子認識を補助する目的として、静電相互作用、双極子相互作用、水素結合相互作用、電荷移動相互作用、化学結合などの種々の可逆的な相互作用が補助的に利用されている。このような相互作用により、形成された分子認識部位における相互作用点を記憶させる目的で、よく、メタクリル酸 (MAA) が機能性モノマーとして利用されている。また、MAA以外にも種々の機能性モノマーが用いられている。その例をFig. 4に示す。

もし、構造形成が可能な高分子材料を分子認識材料に変換することが可能になれば、分子インプリント材料の創成がさらに容易になると共に、その多様性が飛躍的に向上することが期待される。この観点より、構造形成可能な高分子材料から分子認識材料を創成するときに鋳型分子を共存させることにより、分子インプリント材料が創成されることが、わが国においては日本膜学会第16年会において始めて提案された^{18, 19)}。その概念図をFig. 5に示す。分子インプリント材料内に形成された分子記憶を保持するために、この簡易分子インプリントに用いられる高分子材料は、分子インプリント材料が用いられる溶液に対する耐溶媒性をもっていなくてはならない。言い換えれば、分子インプリント材料形成候補物質は、操作条件下においてガラス状態あるいは結晶性を呈する必要がある。このような要求を満たす構造形成可能なあらゆる高分子物質は簡易分子インプリントの候補物質としての可能性を有している。タンパクや酵素中の既存の分子認識部位を鋳型分子により修飾を加える方法としてバイオインプリントが報告されているが^{20, 21)}、分子認識能をもたない高分子材料を鋳型分子により分子認識材料へ変換する簡易分子

インプリント法は、バイオインプリントをタンパクはもとより、あらゆる高分子物質へと拡張した分子認識材料創成法と捉えることが出来る。後述するが、合成高分子への簡易分子インプリントの適用は1962年のMichaelsらの論文に既に見られる²²⁾。簡易分子インプリント法は天然高分子^{20, 21, 23, 24)}から天然高分子誘導体²⁵⁾、オリゴペプチド誘導体²⁶⁾、合成高分子^{22, 27)}まであらゆる高分子材料に適用可能な分子インプリント法である。

3. 分子インプリント膜の黎明期

分子インプリント膜による膜分離の研究は、Michaelsらの1962年の、*o*-、*m*-あるいは*p*-キシレンにより処理されたポリエチレン膜によるキシレン異性体混合物の浸透気化分離によって始められた²²⁾。*p*-キシレンが膜100 gあたりに9.8 g収着された高密度ポリエチレンを100℃で24時間熱処理し、その後室温まで徐冷し、室温下で*p*-キシレンを除去したポリエチレン膜は、操作温度30℃の浸透気化において*p*-キシレンと*o*-キシレンの透過係数比1.8を与えた。キシレン異性体処理を施された高密度ポリエチレン膜のキシレン異性体の膜透過性は、膜の結晶化度、処理温度、膜処理のときのキシレン異性体の含量に大いに依存していた。この論文の緒言において著者らは、

Studies by Dickey, and more recently by McKee, have demonstrated that polymeric networks formed in the presence of a foreign (non-polymerizing) compound, when suitably extracted to remove the entrapped solute, exhibit sorptive selectivity for that compound relative to others of similar molecular structure. These results have been interpreted to mean that “holes” or “pockets” are formed by the foreign solute molecules in this matrix which can accommodate that solute more easily than other, even quite similar molecular species. Application of this principle of tailoring a polymeric network to membrane systems, in an effort to develop transmissive permselectivity to a compound of choice, has evidently not been explored and thus seemed to a desirable subject for investigation.

と述べている。この論文では、Dickeyの1955年の論文²⁸⁾が引用されている。また、Michaelsらは、論文を以下のように締めくくっている。

The model proposed here does not invoke any properties peculiar to ethylene polymers; ----- Furthermore, there is no feature of the model which restricts its applicability to the process of pervaporation studied here: Similar behavior may be expected in such processes as gas or vapor transmission and dialysis. -----

この研究は、前述したように、ポリエチレンを候補物質に採用し、キシレン異性体を鋳型分子に用いた簡易分子インプリントによる分子インプリント膜と捉えられる。

4. 従来法により創成された分子インプリント膜

従来の分子インプリント法による分子インプリント膜の研究は非共有結合による分子インプリントにより行なわれ、その最初の論文は1990年に報告された²⁹⁾。機能性モノマーとしてメタクリル酸2-(N,N-ジエチル)アミノエチル (DEAEMA)、架橋剤としてジメタクリル酸エチレングリコール (EGDMA) を用い、アデノシンーリン酸 (AMP) を鋳型分子に採用して鋳型膜の調製を行なった。電位差を膜輸送の駆動力に用い、AMPとグアノシンーリン酸 (GMP) の透過選択性を検討した。その結果、AMPが選択的に膜輸送された。これはAMP鋳型膜がプリン誘導体の相違を認識したことに起因していると考えらる。

DEAEMA (functional monomer)

EGDMA (cross-linking agent)

AMP (print molecule, permeant)

GMP (permeant)

分子インプリントは1990年代に再び注目され始め、分離膜としての分子インプリント膜による物質分離の研究も活発に行なわれ始めた。Piletskyらの研究²⁹⁾と同じく、非共有結合による分子インプリントにより創成された分子インプリント膜の例を見ていく。初期の研究として、光異性化するスピロピラン誘導体を機能性モノマーとして用いたトリプトファン

(Trp) 鋳型膜が調製された³⁰⁾。この膜は、膜の安定性に欠けていたようで、膜輸送実験は60分程度までしか鋳型膜の効果が観察出来なかった。典型的な機能性モノマーであるメタクリル酸 (MAA) を採用し、鋳型分子として9-エチルアデニン (9-EA)³¹⁾ やN- α -ベンジルオキシカルボニル-L-チロシン (Z-L-Tyr)³²⁾ を鋳型分子に用いて、それぞれ、前者ではアデノシン (As) / グアノシン (Gs) 混合物から鋳型分子である9-EAの構造類似体であるアデノシンが選択的に膜輸送された。

9-EA

As

Gs

一方、後者では、Z-Tyrのラセミ混合物から、これと同じくZ-L-Tyrが優先的に膜輸送された (Fig. 6)。分子インプリント法を適用していることより、当然のことではあるが、Z-L-Tyrを鋳型分子として調製された鋳型膜による膜輸送の研究においてはアキラルな機能性モノマーであるMAAならびに架橋剤より不斉認識部位をもつ不斉認識膜 (材料) が創成されている。換言すれば、基質を形状認識することが可能な不斉認識部位が鋳型膜内に導入されたことになる。この他にも、テオフィリンを鋳型分子に用いた複合体膜によるテオフィリン / カフェイン混合物からのテオフィリンの選択的輸送³³⁾、 UO_2^{2+} を鋳型分子とした UO_2^{2+} の選択的輸送³⁴⁾ などがある。上述した鋳型膜は、鋳型分子あるいは鋳型分子構造類似体が選択的に膜輸送されていたが、4-アミノピリジン鋳型膜では、標的化合物である4-アミノピリジンではない2-アミノピリジンの方が高い透過流束を与えた³⁵⁾。このように、鋳型膜と標的化合物との間の親和性が高いときに、標的化合物の膜輸送が抑制されることが観察されることもある。

高い流束を与える分子インプリント膜を得る目的で、ポリスルホン多孔膜の活性層にピペリジン (PIP) / D-セリン / 水 (5/1/94 wt.%) の水溶液をコートし、次にこれをトリメソイルクロリド (TMC) を1 wt.% ならびにHClの吸収のための微量のトリエチルアミンを含むヘキサン溶液に10秒間浸漬することにより界面重縮合を行なわせることにより、分離活性層 (分子インプリント薄膜) を創成している報告もある³⁶⁾。

Fig. 6 Chiral separation of racemic mixture of Z-Tyr with molecularly imprinted membranes from achiral materials by applying noncovalent molecular imprinting.

分子インプリント膜は分子インプリントされたナノ粒子を二枚のろ過膜の間に閉じ込めることによって創成することも可能である。D-あるいはL-体のフェニルアラニン誘導体を鋳型分子として用いて調製された200 nm程度の粒径の分子インプリントナノ粒子を孔径0.1 μm のポリアミド製ろ過膜に閉じ込めることにより作製された分子インプリント膜もある³⁷⁾。

分子インプリント膜に存在する分子認識部位が膜表面に局在していることにより、高効率な膜輸送が実現される。その観点より、ろ過膜（多孔膜）表面への表面分子インプリントによる分子インプリント膜が創成された。光開始基であるジチオカルバモイル基をもつラジカル重合性モノマーより得られたポリマーより多孔性膜を調製し、この多孔性膜を鋳型分子（テオフィリン）、機能性モノマー（アクリル酸）ならびに架橋剤を含む溶液に浸漬、その後、光重合することにより、ろ過膜表面に分子認識部位が局在する分子インプリント膜を創成している³⁸⁾。表面分子インプリント^{39, 40)}は通常よく用いられるベンゾフェノン³⁹⁾などの光開始剤を用いることにより、ろ過膜表面に容易に分子認識部位を導入することができる。

分子インプリント法とリン脂質の一時的な自己組

織化を利用することにより、孔径が厳密に制御された多孔膜の創成も五酢酸グルコース（GPA）や五安息香酸グルコース（GPB）⁴¹⁾、さらには四酢酸グルコースに4-ビニル安息香酸が重合基として結合したモノマー（GTAVB）⁴²⁾を鋳型分子に用いて、ナノメートルオーダーの膜厚をもつ分子インプリントナノ粒子が創成されている。得られた分子インプリントナノ粒子は孔径0.5 nmの相違でもって基質の透過を篩い分けすることが可能であった。さらに、鋳型分子を選択することにより、精緻な篩い分けが可能な多孔膜の創成も可能となろう。

分子インプリント膜を単独で用いるのではなく、リパーゼによる速度論的光学分割と共に利用した興味ある研究がなされている⁴³⁾。trans-2-フェニル-1-シクロヘキサノールの酢酸ビニルとのエステル交換反応において、基質がリパーゼ固定化膜に接する前に(1R, 2S)-trans-2-フェニル-1-シクロヘキサノールを鋳型分子に用いて分子インプリントされた膜を

Fig. 7 Various candidate materials for alternative molecular imprinting.

通過させることによりラセミ混合物からの標的化合物の濃縮を行なうことにより，リパーゼ固定化膜では鏡像体過剰率（e.e.）が88.2%であったが，分子インプリント膜とリパーゼ固定化膜が重ね合わさった二重機能膜を介することによりそのe.e.は98.5%へと向上した。

5. 簡易分子インプリント法により創成された分子インプリント膜

Fig. 5に示した簡易分子インプリント法をFig. 7に例として示した合成高分子²⁷⁾，オリゴペプチド誘導体²⁶⁾，天然高分子誘導体²⁵⁾，天然高分子^{23, 24)}へ適用することにより，これらの分子認識部位をもたない高分子材料を分子認識部位を有する分子インプリント膜へと変換することができる。簡易分子インプリント法を適用することにより創成された分子インプリント膜においても，透過流束の向上が望まれる。その観点より，Fig. 5のStep 1からStep 2におけるプロセスを溶媒蒸発法から非溶媒誘起相分離法（NIPS）に変更することにより非対象構造をもつ分子インプリント膜が創成された^{44~46)}。簡易分子インプリント法の有用性が認められ，この方法を適用することにより創成された分子インプリント膜が他の研究グループからも報告されてきている^{44~51)}。キトサンの不

Fig. 8 SEM images of the electrospayed PSf membrane imprinted by Z-L-Glu [(Z-L-Glu)/(PSf) = 0.50].

斉認識能を利用して光学分割能を獲得する方策として，簡易分子インプリント法の適用による光学分割能の向上と，分子記憶の保持と膨潤抑制を目的としたゾルゲル法の採用により創成された有機-無機ハイブリッド分子インプリント膜が報告されているが，この方法は今後の展開が期待される創成法である⁵¹⁾。

6. 分子インプリントナノファイバー膜

分離膜の創成に分子インプリント法を適用することにより，標的化合物を識別する分子認識部位を容易に分離膜へ賦与することができる。しかしながら，分子インプリント膜の創成法を問わず，その透過流束は未だに充分ではない。膜分離において，透過選択性と透過流束とは一般にトレードオフの関係にある。この両者ともに同時に向上させることは困難であるか，あるいは不可能と言ってもよく，分離膜の研究における未解決問題の一つである。このトレードオフの関係をいかにしてブレイクスルーさせるかが分子インプリント膜に限らず分離膜の今後の展開を左右していると言っても過言ではない。その解決法の一つとして，エレクトロスプレーデポジションにより創成されるナノファイバー膜の膜形態が挙げられる^{52, 53)}。ナノファイバー膜の分離膜への応用例として，ポリフッ化ビニリデンから創成されたナノファイバー膜の膜蒸留への報告がある⁵⁴⁾。ナノファイバーへの分子認識能の賦与を目指して，鋳型分子

を共存させた高分子溶液をエレクトロスプレーデポジションすることにより、ナノファイバーに分子認識部位が導入されている⁵⁵⁾。上記の方法以外に、エレクトロスプレーデポジションにより高分子材料をナノファイバー膜化するとき、鑄型分子ではなく分子インプリントされたナノ粒子を共存させることによってナノファイバーへ分子認識能を賦与することが可能となる⁵⁶⁾。ナノファイバー膜の膜形態での分子インプリント膜の創成法として、簡易分子インプリント法が最も有効な手段であると考えられる。

分子インプリントナノファイバー膜による膜分離は、カルボキシル化ポリスルホンにD-体あるいはL-体のN- α -ベンジルオキシカルボニルグルタミン酸(Z-Glu)を鑄型分子に用いてエレクトロスプレーデポジションされた分子インプリントナノファイバー膜によって実現された⁵⁷⁾。その走査電子顕微鏡(SEM)写真の一例をFig. 8に示す。通常分子インプリント膜と比較して、分子インプリントナノファイバー膜は透過選択性を維持したまま、透過流束を2桁増加させることができた。このように、分子インプリントナノファイバー膜は、分子インプリント膜として今後の発展が期待される膜形態の一つである。

7. おわりに

分子インプリント法あるいは簡易分子インプリント法を適用することにより、標的化合物に対する分子認識部位をもつ材料を容易に創成することが可能だが、本稿を通して理解出来たことと思う。本稿では分子インプリント膜の分離への応用に焦点を当てて述べてきたが、その分子認識能の利用の観点から、センサー素子としての大きな応用分野が広がっている^{58, 59)}。また、速度論的光学分割への分子インプリント膜⁴³⁾も反応への分子インプリント法の応用の一例とみなされるが、分子インプリント触媒^{60, 61)}と分離膜との機能を併せ持たせることにより、分離膜の一方より反応試薬を供給すれば、膜の透過側からは目的とする化合物のみが得られるといった夢のような反応膜も出現することが期待される。今後、分子インプリント膜の研究が益々発展することを夢見つつ、本稿を終えることにする。

文 献

- 1) Baker RW : "Membrane Technology and Applications", Wiley, West Sussex, (2004)
- 2) 中尾真一他 : *Membrane*, **31**, 2-45 (2006)
- 3) Mulder M : "Basic Principles of Membrane Technology.", 2nd ed., Kluwer, Dordrecht, (1996)

- 4) Cram DJ : *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 1009-1020 (1988)
- 5) Lehn J-M : *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 89-112 (1988)
- 6) Pedersen CJ : *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 1021-1027 (1988)
- 7) Diederich F : *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 362-386 (1988)
- 8) Rebek J Jr : *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 245-255 (1990)
- 9) Connors KA : *Chem. Rev.*, **97**, 1325-1357 (1997)
- 10) Ikeda A, Shinkai S : *Chem. Rev.*, **97**, 1713-1734 (1997)
- 11) Fischer E : *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **27**, 2985 (1894)
- 12) Polyakov MV : *Zhur Fiz Khim*, **2**, 799-805 (1931)
- 13) Dickey FH : *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **35**, 227-229 (1949)
- 14) Wulff G, Sarhan A : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **11**, 341 (1972) [*Angew. Chem.*, **84**, 364 (1972)]
- 15) Takagishi T, Klotz IM : *Biopolymers*, **11**, 483-491 (1972)
- 16) Arshady R, Mosbach K : *Makromol. Chem.*, **182**, 687-692 (1981)
- 17) Nishide H, Tsuchida, E : *Makromol. Chem.*, **177**, 2295-2310 (1976)
- 18) 吉川, 泉, 北尾, 古家, 坂本 : 日本膜学会第16年会講演要旨集, A1-1-1 (1994)
- 19) Yoshikawa M : *Bioseparation*, **10**, 277-286 (2002)
- 20) Braco L, Dabulis K, Klivanov AM : *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **87**, 274-277 (1990)
- 21) Stahl M, Mansson M-O, Mosbach K : *Biotechnol. Lett.*, **12**, 161-166 (1990)
- 22) Michaels AS, Baddour RF, Bixler HJ, Choo CY : *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1**, 14 (1962)
- 23) Yoshikawa M, Kawamura K, Ejima A, Aoki T, Sakurai S, Hayashi K, Watanabe K : *Macromol. Biosci.*, **6**, 210-215 (2006)
- 24) Yoshikawa M, Kawamura K, Watanabe K : *Membrane*, **32**, 40-44 (2007)
- 25) Yoshikawa M, Ooi T, Izumi J : *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 493-499 (1999)
- 26) Yoshikawa M, Izumi J : *Macromol. Biosci.*, **3**, 487-498 (2003)
- 27) Yoshikawa M, Izumi J, Ooi T, Kitao T, Guiver MD, Robertson GP : *Polym. Bull.*, **40**, 517-524 (1998)
- 28) Dickey FH : *J. Phys. Chem.*, **59**, 695-707 (1955)
- 29) Piletsky SA, Dubei IY, Fedoryak DM, Kukhar VP : *Biopoy. Kletka*, **6**, 55-58 (1990) [*Chem. Abstr.*, 203046q (1991)]
- 30) Marx-Tibbon S, Willner I : *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1261-1262 (1994)
- 31) Mathew-Krotz J, Shea KJ : *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8154-8155 (1996)
- 32) Dzgoev A, Haupt K : *Chirality*, **11**, 465-469 (1999)
- 33) Hong J-M, Anderson PE, Qian J, Martin CR : *Chem. Mater.*, **10**, 1029-1033 (1998)

- 34) Kimaro A, Kelly LA, Murray GM : *Chem. Commun.*, 1282-1283 (2001)
- 35) Guo H, He X, Liang H : *Fresenius J. Anal. Chem.*, **368**, 763-767 (2000)
- 36) Son SH, Jegal J : *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1866-1872 (2007)
- 37) Lehmann M, Brunner H, Tovar GEM : *Desalination*, **149**, 315-321 (2002)
- 38) Wang HY, Kobayashi T, Fujii N : *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **70**, 355-362 (1997)
- 39) Piletsky SA, Matuschewski H, Schedler U, Wilpert A, Piletska EV, Thiele TA, Ulbricht M : *Macromolecules*, **33**, 3092-3098 (2000)
- 40) Hattori K, Yoshimi Y, Sakai K : *J. Chem. Eng. Jpn.*, **34**, 1466-1469 (2001)
- 41) Danila, DC, Banner LT, Karimova EJ, Tsurkan L, Wang X, Pinkhassik E : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 7036-7039 (2008)
- 42) Dergunov SA, Pinkhassik E : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 8264-8267 (2008)
- 43) Koter I, Ceynowa J : *J. Mol. Catal. B : Enzym.*, **24-25**, 17-26 (2003)
- 44) Kobayashi T, Wang HY, Fujii N : *Chem. Lett.*, 927-928 (1995)
- 45) Wang HY, Kobayashi T, Fujii N : *Langmuir*, **12**, 4850-4856 (1996)
- 46) Wang HY, Kobayashi T, Fukaya T, Fujii N : *Langmuir*, **13**, 5396-5400 (1997)
- 47) Trotta F, Drioli E, Baggiani C, Lacopo D : *J. Membr. Sci.*, **201**, 77-84 (2002)
- 48) Ramamoorthy M, Ulbricht M : *J. Membr. Sci.*, **217**, 207-214 (2003)
- 49) Cristalliani C, Ciardelli G, Barbani N, Giusti P : *Macromol. Biosci.*, **4**, 31-38 (2004)
- 50) Trotta F, Baggiani C, Luda MP, Drioli E, Massari T : *J. Membr. Sci.*, **254**, 13-19 (2005)
- 51) Jiang Z, Yu Y, Wu H : *J. Membr. Sci.*, **280**, 876-882 (2006)
- 52) Ramakrishana S, Fujihara K, Teo WE, Lim TC, Ma Z : "An Introduction to Electrospinning and Nanofibers", World Scientific, Hackensack, NJ, (2005)
- 53) Greiner A, Wendorff JH : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5670-5703 (2007)
- 54) Feng C, Khulbe KC, Matsuura T, Gopal P, Kaur S, Ramakrishna S, Khayet M : *J. Membr. Sci.*, **311**, 1-6 (2008)
- 55) Chronakis IS, Milosevie B, Frenot A, Ye L : *Macromolecules*, **39**, 357-361 (2006)
- 56) Chronakis IS, Jakob A, Hagström B, Ye L : *Langmuir*, **22**, 8960-8965 (2006)
- 57) Yoshikawa M, Nakai K, Matsumoto H, Tanioka A, Guiver MD, Robertson GP : *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 2100-2105 (2007)
- 58) Kriz D, Ramström, Mosbach K : *Anal. Chem.*, **69**, 345A-

349A (1997)

- 59) Haupt K, Mosbach K : *Chem. Rev.*, **100**, 2495-2504 (2000)
- 60) Karmalkar RN, Kulkarni MG, Mashelkar RA : *Macromolecules*, **29**, 1366-1368 (1996)
- 61) Brüggermann O : *Biomol. Eng.*, **18**, 1-7 (2001)

(Received 21 April 2009 ;

Accepted 30 April 2009)

著者略歴

吉川 正和 (よしかわ まさかず)

1976年3月	京都大学工学部石油化学科卒業
1981年3月	京都大学大学院工学研究科博士後期課程単位取得認定退学
1982年1月	京都大学工学博士取得
同年7月	上智大学理工学部化学学科 助手
1986年4月	京都大学工学部化学工学教室 助手
1991年4月	京都工芸繊維大学高分子学科 助教授
1998年4月	京都工芸繊維大学高分子学科 教授
2006年4月	京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科教授 (改組による)
1988年～1990年	カナダ国立研究評議会化学部門 客員研究員