液々透過膜の性能評価法

山田 純 男

製品科学研究所 〒305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1-4

Evaluation of Pervaporation Membrane for Separation of Liquid-liquid Mixture

Sumio Yamada

Industrial Products Research Institute, Yatabe-machi, Tsukuba-Gun, Ibaraki 305

Pervaporation process which is a useful membrane separation technique for wide varieties of organic liquid mixtures has recently been noted. This method can be expected to be useful particularly for separation of close-boiling mixtures, azeotropic mixtures and others. Since the criteria in membrane separation process is to develop excellent membrane, we must properly evaluate the membrane functionality such as selectivity and durability. In this chapter, pervaporation apparatus, operation procedures, presentation of experiment data, problems in measurement, factors affecting separation and mathematical treatment were described.

1. はじめに

炭化水素類などの有機液体混合物から目的とする有機液体を分離し、取除いたり、また微量成分を濃縮し、精製する場合に利用される膜分離技術がいわゆるパーパーレーション分離法といわれるものである。原理的には極めて簡単で、その原理図を Fig. 1 に示したが、分離膜の一方側に混合液体を置き、他方は透過物質を取り除くために真空にしたり、carrier gas を流す方式で、膜を透過する際に透過速度の違いにより分離が行われる。

この膜分離法は初め、この分野で先駆的な仕事をした Binning によって Liquid Permeation (液透過法) と呼ばれ、また Choo は Membrane Permeation というように命名していたが、その後この分離法の過程が、(1)液の浸透する部分 (Fig. 1 の膨潤層) と、(2)蒸気として蒸発、気化する部分 (緻密層) の二つの step から成っていることが明らかになり、pervaporation というように呼ばれるようになった。この pervaporation は permeation (透過あるいは浸透) と evaporation (蒸発、気化) の合成語なので浸透気化 (蒸発) 法と訳している人もいる。

Fig. 1 Principle of pervaporation.

パーパーレーション分離法は古くからタンパク質溶液を半透膜の袋に入れ、空気中につるして、水分を蒸発させて濃縮する方法などに用いられていたが、実際面で本格的に研究され始めたのは、1950年代でありまだ30年の歴史しかない若い技術である。Kahlenberg¹⁾は早くも1906年に、ゴム膜を使って炭化水素とアルコールの分離を定性的ながら研究している。最初の定量的な研究は Hagerbaumer²⁾ が1955年に microporous な Vycor ガラス板で、高圧下の特に共沸混合物について、有機液体

混合物の分離を行なったのが初めてであろう。そこで初めてこの方法が工業上の一操作として応用できることが示唆されたわけである。その後 Heisler³⁾ が1956年に、有名な Binning ら⁴⁾ は1958年に有機均質膜で、この hybrid な分離法の可能性を検討した。American Oil 社の Binning らの研究は非常に広い範囲にわたるもので、満足のいく高い分離率と透過速度を一応得ることができた。これより少し遅れて MIT の Michaels ら⁵⁾ の優れた研究成果が出され、彼らは新しい液分離法を提案している。Michaels 門下の Choo がその後を引き受け、60年代の中頃には pervaporation は工業化段階に移ったことを発表し、コストの試算も行われている⁶⁾。しかしその後実際プラントは動いていないようである。何故このように原理的に長所をもちながら最終的に受け入れられなかったかは、一つには従来の蒸留法等の既存の設備がありながら、改めて設けるにはあまりにも設備投資の費用が高つくこと、一つ一つの単位操作設備をつくることの難しさと、膜の分離性能も含めた耐久性に問題があったのではないかと推測される。この他60年代には Esso 社の Long や Li らもパーバレーション法と蒸気透過法とが極限条件では同一になることを実験的に立証するなどいくつかの貢献をしている⁷⁾。70年代に入ると、Cabasso⁸⁾、Aptel ら⁹⁾ と McCandless¹⁰⁾ はブレンドマー、グラフトあるいは配合などの方法によって目的の分離機能構造をもたせた新しい膜の材料設計を行い、沸点近接化合物、共沸混合物あるいは構造異性体の液分離を手がけ、注目すべき成果を得ている。

膜分離法にあってはその価値を決定するものはなんといっても膜の分離性能であろう。そこで正しい膜の性能評価ということが非常に大切なことになるが、ここではパーバレーション分離法における分離膜の性能評価ということから、測定装置、実験操作法、データの表示法、測定上の問題点、測定に影響する因子と多少の数学的取扱について述べたい。最近パーバレーション分離法についての総説もいくつか出されるようになってきているのでそれらも参照されたい^{6, 11~13)}。

2. パーバレーションの概念

この pervaporation 技術は冒頭に述べたように有機液体混合物の分離精製を目的とするもので、従来行われてきた分離技術の蒸留、再結晶、溶媒抽出、クロマトグラフィなどと競合する宿命をもつ膜分離技術の一つということができる。

Fig. 2 には1例として水-プロピルアルコールの分離

Fig. 2¹¹⁾ Comparative separation of water-isopropanol mixtures by distillation and pervaporation.

Table 1 膜分離法の位置づけ

(高濃度側)	(膜)	(低濃度側)	分離法あるいは現象
気体	—	気体	気体あるいは蒸気透過法
気体	—	液体	膜型人工肺, 膜センサー, 液体のパウチ包装の酸化防止
気体	—	固体	ビニル鋼板の防蝕, 膜センサー
液体	—	気体	パーバレーション法(液透過法)
液体	—	液体	透析法, 逆浸透法, 限外濾過法, Perstraction(浸透抽出法) イオン交換膜法, 膜センサー
液体	—	固体	化学修飾電極

を蒸留法と液透過法とによって行った比較を示した¹¹⁾。ワンステップの操作で比較すると液透過法がいかに優れているかがわかる。

次にパーバレーション分離法が、膜分離法のなかでどのような位置を占めるのかを考えてみよう。膜分離法を一般的に考える場合、膜によって二つの相がへだてられている訳であるから、この相の組合せによって Table 1 のような分類が考えられる。ここで組合せとして高濃度側を固体とする三つの組合せが考えられるが、流速の面から現実的でないので除外した。また膜としては固体膜だけを考えた。その他荷電も考慮するとさらに事

Fig. 3 Analysis of separation function from the direction of membrane cross section.

例が多くなるが、これも省いた。事例のなかには膜分離法として該当するものがないので、膜透過現象をとりあげているものも含まれるが、Table 1 から、要するにパーパーレーションは液体-膜-気体の系の唯一の膜分離法だということができる。

しかし実際面で考えてみると、パーパーレーション分離法というのは、逆浸透法と蒸気膜分離法の合の子に当るようなものである。確かに蒸気透過法では分離する対象が水蒸気と有機蒸気であることが違うのであって、透過してくる側を減圧にしていることでは液透過法と同じである。しかも相対蒸気圧が1のときは活動度の考え方から液と同一になってくるので、この場合どちらの方法であるのか一線を画しがたくなる。活動度は別にして同一条件で両者を比較した場合、パーパーレーション法の方が透過速度が速いという実験結果が報告されている⁴⁾。一方逆浸透の側面から眺めれば、逆浸透の場合低圧側の膜面は液で濡れているが、これを素早く取り除くように、すなわち素早く気化させるようにすれば、液透過分離法の技術ということになる。また実際逆浸透法で圧力を無限大にもっていったとき、パーパーレーションの透過速度の結果と一致することが実験的にも理論的にも証明されている¹⁴⁾。

ここで他の膜分離法の機能と比較するために、液透過法の分離機能を膜の断面方向から観念的に考察し、模式的に図示したのが Fig. 3 である。液透過法では透過液が膜面でまず溶解し、膜中を拡散、浸透し、反対側の膜面で蒸発、気化が行われ、それから冷却、凝縮と続いて捕集される工程とつながる。先に述べたように液透過法はある面では蒸気透過とよく似ている。しかし透過分離プロセスとして考えた場合非常に異なっている。蒸気透過では透過分子が膜を透過し、分離されるまでのプロセスを考えてみると、蒸気と接している膜面でまず溶解し、膜中を拡散、膜を出たところで脱着するという段階を経て終了する。したがって蒸気透過では、液透過法の前半

Fig. 4¹⁵⁾ Diagram of the liquid permeation apparatus.

1, vacuum pump; 2, cold trap; 3, pirani gauge; 4, 5, cold traps for collecting liquid; 6, drying tube for vent; 7, pervaporation cell; 8, constant temperature bath; 9, stirring motor; D, stopcock.

のプロセスだけしか使っていないことになる。よく考えてみると後半のプロセスは減圧分別蒸留の時のステップと同じであるから、この液透過法には潜在的に膜透過と分別蒸留の工程が組合わさったプロセスであると見なすことができる。言換えれば、液透過法は膜を取り去って考えれば減圧蒸留そのものなのである。もしこの各過程をうまく使いこなせば今以上に分離機能を向上させることができると期待されるし、全く新しいユニットプロセスが生まれる可能性もある。

3. パーパーレーション測定実験と膜性能評価

3.1 測定装置、液透過セルと操作法

Fig. 4 に通常のパーパーレーション実験を行うときの液透過測定装置の代表的な例を図示した¹⁵⁾。研究論文にでている他の液透過測定装置^{6,8,9,10,16)}についても大同小異である。Fig. 4 でまず7の液透過セルに試料膜を装着し、膜の上側に分離すべき供給液を与えた後、膜の低圧側の全系を真空ポンプで排気し、常時 10^{-2} mmHg 以下に保つ。このとき液透過セルは恒温水槽につけて一定温度に保持し、供給液の均一性を維持するために攪拌器9を一定速度で回転させる。3は全系の真空度をモニターするためのピラニー真空計である。測定操作手順としては、通常膜と供給液が膨潤平衡に到達してから、コールドトラップ4, 5を液体窒素で冷却し、低圧側を真空にし、コールドトラップを交互に切り換えながらバッチ式に取りはずし、透過液の重量を時間とともに測定して、定常状態の透過曲線から透過速度 ($\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}$) を求める。Fig. 4 のなかの6は、4, 5のコールドトラップを取りはずすときに使う vent で、2のコールドトラップは回転ポンプの保護のためのトラップである。Fig. 5 に

Fig. 5 Permeation curve for benzene through 50 Mrad irradiated polyethylene membrane at 35°C.

Fig. 6 Calibration curve for benzene-aniline mixture.

典型的な液透過曲線を示した。膜の膨潤平衡後に測った透過曲線なので、time lag は現われておらず、いきなりきれいな直線を描いている。重量は 0.01g まで測れる精度の電子天秤で測った。

一方分離係数は、トラップにたまった透過液を、Abbe 精密屈折計、液クロ用の U. V., 可視などの検出器、ガスクロ、水分計、精密密度計あるいは電位差滴定装置などを用いて測定し、透過液の組成を決定して求めた。Fig. 6～9 に透過液の組成を決定するときに使った検量線の代表的な例を示した。Fig. 6 は精密アッペ屈折計で測ったベンゼン-アニリンの二成分系混合液の 25°C における屈折率と組成との関係を示した検量線である。Fig. 6 で黒丸と黒三角のプロットは日を変えて測定した場合の値で、この例ではきれいな直線になっているが、

この屈折率と組成の関係も混合系によって必ずしも直線にはならない。Fig. 7 には同じアッペ屈折計を使って求めた水-ブチルアミン混合系の検量線の例を示したが、僅かに上に凸の曲線になっている。さらに水-エタノール混合系の場合では極大値をもつ曲線を示し、したがってこの場合ある領域では屈折率から組成が一義的に定まらない。Fig. 8 は日立ガスクロマトグラフ 063 型でベンゼン-アニリン混合系を分析し、帰属ピーク高さの比とベンゼンの重量パーセントとの関係を表わしたものである。これから peak height の比がわかれば、混合系の組成が求まることがわかる。超精密デジタル密度計 (Anton Paar K. G.) で測った、ブチルアミン-水系の比重と容積百分率の関係を Fig. 9 に表わした。

次にわれわれが用いている液透過セルの断面図を Fig.

Fig. 7 Calibration curve for H_2O -butylamine mixture.

Fig. 8 Calibration curve for benzene-aniline mixture by gas chromatograph

Fig. 9 Specific gravity vs. feed composition (Vol %) of butylamine-water.

Fig. 10¹⁵⁾ Cross section of the pervaporation cell 1, teflon stirrer; 2, "Mighty Seal"; 3, universal ground glass joint; 4, upper compartment; 5, teflon gasket; 6, cross-linked polyethylene membrane; 7, sintered metal disk; 8, lower compartment; 9, koval metal-to-glass connection; 10, outlet of the lower compartment.

10 に示した¹⁵⁾。液透過セルは供給液として腐蝕性の有機溶媒を使うためセル全体を耐蝕性のステンレス鋼製とし、ガスケットの部分はテフロン製で、真空系への接続部分など一部分をガラス製とした。テフロン製スターラーのある上室 4 に 3 のところから滴下ロートで供給液を与え、上室 4 と下室 8 の間にテフロンガスケットと試料膜を挿入して、フランジのボルト締めで接合し、10 から真空排気系につないだ。

この外一般的に使われている液透過セルについても原理的には同じであるが^{6,8,9,10,16)}、それぞれに工夫がこらされている。特に Binning ら⁴⁾ が初期に考案した液透過セルは変っている。ちょうど正方形の 5 つの面に膜が固定できるようになっており、残りの一つの面から吸引

用のパイプがでている形のフィルムホルダーを分離すべき液中に浸けて液透過を行うわけである。占有容積に比して分離膜の有効面積が多く取れる利点はあるが、実験室用としては使いづらい。

現在市販されている唯一の液透過セルとしては、加圧型であるが、Abcor Corp (米国) 製のセルがある。Fig. 11 にその断面の概略を示した^{17,18)}。全体がステンレススチール製でできており、膜上部にゲージ圧で 50 atm まで掛けられるようになっている。セルの内容積は約 80ml で、系は二つの O-ring で気密性が保たれるようになっている。最近われわれは逆浸透圧装置を横型にしたような加圧型液透過セルを設計開発した¹⁹⁾。

Fig. 11¹⁷⁾ Schematic diagram of the permeation cell.

実際の液透過測定装置は Fig. 4 に示したような装置が複数つながった装置が使われているが、その例としてわれわれが現在使用している多連型液透過装置の概略図を Fig. 12 に示した。測定原理としては Fig. 4 と全く同じである。Fig. 12 では 8 のところに透過量に対応させていろいろな大きさの U 字型のトラップをつけ、バッチ式に透過液を調べる。液透過実験の場合は測定時間が比較的短く、真空ポンプへの切換えが多いため、一つのポンプで二つのセルを分担させている。Fig. 12 の中で 9 はガスクロその他の検出器の導入口である。一番右側の cell は多段トラップ用で、コールドトラップの冷却レベルを 3 段階に分けて、凝縮の段階で分別を試みようとするものである。Fig. 13 には Greenlaw らが使った液透過実験装置のブロック図を示した¹⁷⁾。

以上述べてきた液透過測定装置はいずれもバッチ式であるが、ガスクロマトグラフを検出器に使い、連続式にして自動化しようという動きも見られる²⁰⁾。

Fig. 13¹⁷⁾ Schematic diagram of the experimental apparatus.

Fig. 12 Pervaporation apparatus

Fig. 14¹⁵⁾ Effect of feed composition on the total liquid permeation rate of benzene-aniline mixture at 25°C.

3.2 データの表示法と膜性能評価

次に最も一般的なデータの表現法について述べる。

3.1 でも触れたように液透過実験で測定してでくる重要な透過分離パラメータは透過速度と分離係数であるから、まずこれらの数値を表示しなければならない。透過速度は一般に膜厚が単位のなかに含まれておらず、 $\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}$, $\text{kg/m}^2 \cdot \text{hr}$, $\text{l/m}^2 \cdot \text{hr}$ の単位で表わされることが多い。さらにそれぞれの重さ、長さ、時間の単位を変えて表わされることもある。透過速度は Fig. 5 で示す透過曲線から単位時間当りの透過量 g/hr をセルの有効透過面積で割れば簡単に求められる。したがって透過速度の場合別途膜の厚さを表示しないと意味がない。膜厚さの違う透過速度を対比するために厚さも考慮した比透過速度で表わすことがある。これは透過速度と膜厚を掛けた数値である。透過速度は混合液系の場合、供給液中の膜を膨潤する成分の濃度によって著しく変わるため、混合物の供給液の全透過速度として、通常供給液のある一定組成比のときの数値を明示するよりも、透過速度が全濃度にわたってどのように変化するかを表わした Fig. 14 で示す方がわかりやすい。Fig. 14 は架橋ポリエチレンフィルムでベンゼン-アニリン混合液の全透過速度を調べた結果で¹⁵⁾、横軸には供給液中のベンゼン濃度をとっている。次に必要なデータとしては、他の膜透過法と同じように透過速度の温度に対する関係を図示することが望ましい (Fig. 15)。

一方、分離係数の表示であるが、その前にここで二成分系の場合の分離係数の定義を述べて置く。分離係数 (α) というのは、供給側 (液側) の A, B 成分のそれぞれの重量分率、あるいはモル分率を X_A, X_B とし、透過側

Fig. 15²¹⁾ Semilog plots of water flux vs. reciprocal temperature: (○) PVP membrane (110 μ in thickness); (×) 30 Mrad irradiated PVP membrane (81 μ).

(排気側) の A, B それぞれの重量分率、あるいはモル分率を Y_A, Y_B とすると、 A 成分に対する B 成分の分離係数は次のように表わされる。

$$\alpha_{BA} = \frac{Y_B/Y_A}{X_B/X_A} = \frac{Y_B(1-X_B)}{X_B(1-Y_B)} \quad (1)$$

次に多成分系の場合の分離係数を考えてみよう。例えば考えやすいように三成分系の構造異性体で、(1)オルト、(2)メタ、(3)パラの三つの成分からなる場合を取り上げて考えてみると、まずオルトとパラの分離がうまくいっているかという成分間同志の分離が問題になる。したがって (1) 式による $\alpha_{12}, \alpha_{23}, \alpha_{13}$ の三つの分離係数の表わし方が考えられる。それとオルトならオルト化合物だけが全体からどの程度分離されるかが次に問題になる。この場合三成分系で、二成分系のときと同じ定義の記号を suffix は別として使うと、オルト化合物 (1) の全体に対する分離係数 $\alpha_{1, \text{Total}}$ は次のようになる。

$$\alpha_{1, \text{Total}} = \frac{Y_1/Y_1 + Y_2 + Y_3}{X_1/X_1 + X_2 + X_3} = \frac{Y_1/\sum Y_i}{X_1/\sum X_i} \quad (2)$$

ここで分離係数の予測値である透過速度比 (Permeability selectivity, PS)⁶⁾ にも触れておきたい。同一の分離膜に対する A, B 二つの透過物質に対する単独の透過速度をそれぞれ、 Q_A, Q_B とし、5節で取扱う濃度平均拡散係数を $\bar{D}_A, \bar{D}_B$ 、溶解度を C_A, C_B とすると、 A に対する B の透過速度比 (PS)_{B/A} は次のように表わせる。

Fig. 16¹⁵⁾ Effect of feed composition on the separation of benzene-aniline mixture at 25°C.

$$(PS)_{B/A} = Q_B/Q_A = (\bar{D}_B/\bar{D}_A)(C_B/C_A) \quad (3)$$

現実には (PS) と α とは違うが、目安なり、傾向なりをつかまえるには役立つ。 (PS) は結局、溶解性の比と濃度平均拡散係数の比の積で表わされるから、分離性能を上げるにはこのどちらかを改善するか、欲を言えば両者を高めればよいことになる。溶解性は主に透過分子と膜との分子間相互作用によって決まるものであり、一方拡散の方は透過分子の形、大きさまたは凝集状態によって決定される。したがって最も分離性をよくするためには、供給液の各成分間の化学的性質と透過分子の形状が大きく違っていなければならない。これは1960年代から変わらぬ分離の指導原理である。

Fig. 16 に、架橋ポリエチレンフィルムによる分離でベンゼン-アニリン系の混合液の組成を変えた場合、透過液の組成がどう変わるか、また分離係数がどう変化するかを図示した。この Fig. 16 は Fig. 15 と共に液透過分離パラメータのデータを表示する図として非常に重要で

Fig. 17²²⁾ Liquid permeation rate and separation factor through 22 Mrad irradiated polyethylene membrane for benzene-aniline, benzene-benzylalcohol and benzene-phenol feed solution as a function of Wt % of benzene: 1. benzene-aniline at 45°C; 2. benzene-benzylalcohol at 40°C; 3. benzene-phenol at 40°C.

ある。Fig. 15 と Fig. 16 を一緒にまとめた図示の仕方も行われている。Fig. 17 にはその1例を示した²²⁾。特に Fig. 16 の下の、供給液-透過液組成曲線の図からは、分離過程を分析して考えるとき、溶解で分けるか、拡散で分けるかの一つの指針が得られる。Fig. 18 にその解説図をのせた¹³⁾。一般に膜中で溶媒の透過を支配する因子として、先に述べたように膜表面への溶媒の溶解、および膜中での溶媒の拡散が考えられる。したがって、混合物の分離を行う場合に、溶解の差を用いる場合と拡散の差を用いる二通りの分離パターンが考えられる。溶解度の差異を用いる場合には、分離組成曲線の供給側の広い組成範囲で、透過液組成が一定値に近づく。Fig. 18 に示した曲線Aはこれを模式的に示したもので、横軸および縦軸はそれぞれ供給液および透過液中の特定成分の濃度を表わしている。このような例としては、極性が異なる沸点近接混合物、および共沸混合物の分離があげられる。一方、拡散の違いを用いる場合は、分離係数が供給側の広い組成範囲で一定に近い値をとることになる。

Fig. 18¹³⁾ Separation pattern

Fig. 18 の図中で、分離係数は式 (1) の定義から、勾配として表わされるものである。すなわちこれは B の曲線の場合に相当する。例えば異性体 (例：パラ，メタおよびオルト-キシレンなど) の分離がこれに属する。

以上のように、液透過の場合膜性能の評価基準データとして最も重要なのは透過速度と分離係数の二つのパラメータである。実際これに膜の耐久性を加えれば評価基準の凡てであるといっても過言でない。しかしもう少し細かく考察して、膜の評価基準の観点から要求性能をまとめてみると次のようになる。

(1)膜の分離生産性を上げるために透過速度が十分大きいこと。(2)目的の液成分に対し十分な選択分離性のあること。このように目的とする成分を除去する場合、優先的に透過させて除く場合と、逆に通さないで取り除く場合とが考えられる。(3)膜は操作条件において十分な耐久性を持つこと。すなわち機械的性質が適当で、耐熱性、耐溶剤性に優れており、膜が圧力でやぶれたり、高温下で劣化したり、供給液で膜構造が破壊されたりしないで長時間使用に耐えること。(4)膜の経時変化の少ないこと。使用中に徐々に分離性能が劣化したりせず、保存がきく膜素材であること。(5)膜厚が自由に調節できる製膜法が存在すること。(6)均一性と再現性のある膜ができること。すなわち膜面にピンホールやその他の欠陥が存在しないこと。(7)均質な極薄のスキン層がつくられること。(8)出来れば大量生産が可能であり、経済的に安価であること。すなわち比較的簡単な工程で得られ、製膜が容易であること。(9)与えられた体積の中で大きな膜表面積が得られるために、中空糸膜に成形できることなどが実際の液々分離膜の要求性能として考えられる。しかし、こ

Table 2 Effect of the swelling time on the liquid permeation rate ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$, 25°C) of benzene²⁴⁾

		Swelling time				
		1hr	2hr	1day	2day	10day
Mode 1	349					
Mode 2		336	374	653	630	654

Membrane: 22 Mrad irradiated PE

れらのなかには定量化できないものが多数含まれているし、分離膜一般として共通する要求性能も入っている。さらに細かく論ずれば、4, 5 で取扱ういろいろなパラメータや数値も膜性能を判断する基準となる。

特に液透過の場合、膜の分離性能の評価基準として最も重要な分離係数 (α) と透過速度 (ϕ , $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$) との総合的評価方法として、仲川²³⁾ はこの二つの数値の間にはほぼ逆数関係が成立することから、二つの数値の積 ($\alpha\phi$) を取り上げている。また液透過のチャンピオンデータ (最高値) として、 $\alpha\phi$ が 150 という値をあげている。現在 $\alpha\phi$ の値として 15 程度のものは既にいくつか得られている。

3.3 パーペーパーレーション測定法上の問題点

3.1 の項で述べたように、通常の実験では膜と供給液が膨潤平衡に到達してから測定を開始するが、Table 2 に示したようにこの膨潤時間を変えた場合 (Mode 2) と、膨潤時間を置かずいきなり低圧側を減圧してから供給液を与えた場合 (Mode 1) では、明らかに透過速度が異なる²⁴⁾。しかし Mode 1 と Mode 2 の測定法の違いによる透過速度の相異は、膨潤系でない場合には現われない。例えば 60°C におけるポリスチレン膜の透水速度を測定すると Mode 1 と 2 による値はそれぞれ、17 と $18\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ であり誤差範囲で一致した²⁴⁾。なおポリエチレン膜に対するベンゼン-アニリン系のような膨潤系の場合でも、分離係数と液透過の活性化エネルギーは変わらなかった²⁴⁾。いずれにしてもパーペーパーレーション法では膜の膨潤系を扱うために実験操作の手順に注意する必要がある。

その他測定上の問題点としては、液透過実験では膜を膨潤させやすい有機溶媒系を使うので何回も同一試料を使うと膜構造が緩和されて、液透過パラメータの数値が変化してくることがある。このことは一言で言えば膜の耐久性と関連し、再現性が乏しいということにもなる。

Table 3⁶⁾ Liquid permeation rate and selectivity as a function of film thickness Bakelite low-density polyethylene film ($\rho = 0.9177$ at 25°C)
 Feed: *o*-xylene and *p*-xylene
 Permeate-zone pressure: 1 mmHg
 Liquid charge temperature: 25°C
 Q ,

Film thickness, mils	$Q \cdot \left(\frac{(\text{lb.}) (\text{mil film thickness})}{(\text{hr.}) (1000 \text{ ft.}^2)} \right)$		Separation factor, <i>p</i> -xylene/ <i>o</i> -xylene
	<i>o</i> -xylene	<i>p</i> -xylene	
1	59.7	127.5	2.13
2	64.2	131.2	2.04
3	62.4	131.2	2.10

4. パーペーパーレーション測定上に影響する因子

パーペーパーレーション実験を行う上で、透過分離パラメータへの測定条件の影響を熟知しておくことは、膜特性を正當に評価するために必要なことである。そこで現在までに明らかにされている範囲で透過分離パラメータに影響を与える条件因子についてまとめた。

(1) 透過速度は一般に膜の厚さの逆数に比例する。また膜の選択性は膜厚にはほとんど無関係である。

(2) 透過速度と温度とはいわゆる Arrhenius の関係にあるが、分離係数は殆んどの場合温度が上がると下がるのが普通である。

(3) 混合液中の膨潤性の溶媒濃度の影響もほぼ温度との関係と似ている。

(4) 高圧側の圧力の増加は透過速度や分離性により結果をもたらさない。

(5) 低圧側圧力の変化は透過速度や分離性にある程度の影響を与えるが、ある圧力範囲ではほとんど無関係であると考えてよい。

(6) 異方性の膜を使ったときには膜の向きによって透過分離パラメータに違いが現われる。

(7) 極性の違う混合系の分離の場合は、分離膜の極性に近い成分がより多く選択的に透過し、分離されてくる。

(8) 同族体間で比較した場合、透過物質の分子量が大きくなるに従って透過速度は減少するが、分離性はよくなる。構造異性体では透過分子の断面積が大きい方が通りにくい。

(9) 結晶性の高分子膜では熱処理、あるいは溶剤処理することで透過速度が数倍以上も増え、選択性がますます

Fig. 19²¹⁾ Effect of membrane thickness on pervaporation rate of water through PVP membranes at 25°C .

とがある。

次にこれらの各項目について詳細に説明する。

(1) 膜厚の関係

比透過速度 (R) は一般に膜の厚さに無関係な定数として知られている。 R は 5 に述べる式 (5) から次のように導かれる。

$$R \equiv Q \cdot l = \int_0^{c_1} D(C) dc \quad (4)$$

ここで c_1 は高濃度側の透過物質の濃度であるが、式 (4) から Q は厚さ (l) に無関係なことが予想される。

3.2 に説明したように、膜の選択性はこの Q の比であることから、したがって分離係数は膜厚に依存しないことがわかる (Table 3 参照)。また一定値をとる Q は透過速度と膜厚との積であるから、Fig. 19 のように透過速度は膜の厚みに反比例することがわかる。結局厚さによって分離機能は変わらないのだから、膜の厚みは機械的強度がもつ限り薄いにこしたことはない。

(2) 温度との関係

液透過の場合も他の膜透過の場合と同様に実験的には透過速度と温度との間には Arrhenius の関係がなりたつ。ほとんどの液透過の条件では、気体透過と同じように、溶解-拡散過程で起きていると考えられるので、気体透過の場合の温度との関係式が適用できる。透過速度のみかけの活性化エネルギーはいくつか報告されている

Table 4¹⁵⁾ Effect of temperature on the liquid permeation rate and the separation factor of benzene-aniline mixture (1:1 w/w)

Temp. (°C)	Flux (g/m ² ·hr)	Separation factor, α
10	34.2	19.0
25	86.5	17.2
35	287.0	17.2
45	587.0	13.3

が、ガス透過の活性化エネルギーと対比させると数値的にはほとんど変わらない。しかし透過物質の分子量を比較した場合やや低く出るようである。透過速度と温度とは Arrhenius の関係があるが、selectivity に対して温度は悪影響を及ぼす。すなわち温度が上昇するにつれて、透過速度は増大し (Fig. 15), α は下がるのが一般的であるが (Table 4), 必ずしもそうではなく, α がわずかに向上する例も報告されている (Fig. 20).

Fig. 15 はポリ-4-ビニルピリジン (PVP) 膜と 30 Mrad γ 線を照射して架橋した PVP 膜について、水の透過速度と温度の関係を調べたものであるが、ほぼきれいな直線関係を示し、Arrhenius の関係が成立している。二つの膜とも 8~9 kcal/mol のみかけの活性化エネルギーを示した。パーバレーションの透過速度にも二次転移点が現われることが報告されているが¹¹⁾、他の膜分離実験と違うことは透過物質の凝固点付近の温度まで冷却すると異常現象が現われることである。Fig. 15 で例えば PVP 膜で 25°C から 5°C に冷やして透過速度を測定すると、透過速度は逆に 25°C よりも上がり、この温度でさらに時間が経過するとますます上昇する傾向がみられた。しかし、もう一度温度を 25°C にもどすと、元の 25°C の数値より若干高い点に帰り、さらにある程度この温度に放置してから透過速度を測定すると完全に出発点にもどった。このような異常現象が起きるのはおそらく膜の減圧側で、この場合水がいわば急激に断熱膨張し、蒸発することになるので、その際水が膜面上で凍結し、PVP 膜の微細構造を弛緩させるために透過速度がふえるものと考えられる。

(3) 混合液中の膨潤性の溶媒の影響

Fig. 14 に示すように一般に膨潤性の成分をふやしていくと透過速度は exponential に増大するが、これは膜が可塑化あるいは膨潤するためと考えられる。分離係数についても同様の効果があることは Fig. 16 に示した。

Fig. 20¹⁰⁾ Effect of cell temperature on the separation of benzene and cyclohexane

(4) 圧力の影響

Table 5 に見られるように高压側に圧力を印加すると、透過速度は期待に反してやや落ちるが、分離係数は変わらない。また低压側の圧力をふやしていくと分離係数は、Table 6 でわかるように数 10mmHg までの間ではほとんど変わらない。透過速度は低压側圧力の増大と共にやや下がっていくが、約 100mmHg の圧力以上になると一定値に落つくことが明らかにされている¹⁷⁾。詳細に検討すると Fig. 21 に示すように低压側の圧力が上がるに従ってある範囲までは分離率がよくなるのがわかる¹⁷⁾。

(5) 異方性膜の方向性

まずポリエチレン膜の片面のごく表面を光塩素化させ、さらにエチレンジアミンと反応させることによって、片面だけにアミノ基を保持させたポリエチレン膜を得た。この改質膜のエチレンジアミン反応層を、高濃度側にむけたときと低濃度側に向けたときのベンゼン-アニリン混合液の分離結果を Fig. 22 にのせた。明らかに膜の

Table 5⁹⁾ Effect of upstream pressure on pervaporation data^a

Upstream pressure, bar	Pervaporation rate ϕ , kg/hr-m ²	Selectivity α
1	0.37	16
5	0.28	16
10	0.24	16

a Liquid charge mixture, water (50ml) plus N,N-dimethylformamide (50ml); membrane, PTFE-P4VP 21 % grafting; PTFE thickness, 50 μ ; temperature, 20°C; downstream pressure, 10⁻² mmHg.

Table 6⁹⁾ Effect of downstream vapor pressure on pervaporation data^a

Condensation temp. of pervaporate °C	Downstream pressure of pervaporate, mmHg	Pervaporation rate ϕ , kg/hr-m ²	Selectivity α
Liquid air	0.01	4.1	3.3
-10	38	4.0	2.8
0	70	3.7	2.4
+10	110	2.8	2.1

a Liquid charge mixture, methyl alcohol (20g) plus methyl acetate (80g); membrane, PTFE-PVP 70% grafting; PTFE thickness, 50 μ ; temperature, 27°C.

Fig. 21¹⁷⁾ Molar ratio of fluxes (hexane to heptane) vs. downstream pressure for two values of upstream pressure: ●, 11.2 atm. (0.5 mole fraction hexane in the permeant charged); and ○, 21.4 atm. (0.53 mole fraction hexane in the permeant charged).

反応層が活性層として働くときには、分離係数の control 膜に対する違いはでてくるが、膜を反対の向きに置いたときには分離係数は control と全く重なってしまう。このように異方性膜の場合は膜の方向性に強く依存する。

(6) 極性の違い

Table 7, Fig. 17 と 22 に示すように同じような分子形や大きさのものでも、極性の違いによって透過速度と分離係数がちがうことは明らかである。

(7) 同族体の分離

次に膜との化学的親和性の違いがほとんど見られない同族体の分離をとりあげる。Table 8 には分子形の同じキシレンの構造異性体の透過速度の比較をしたが、分子容が等しく、長軸長と長軸方向分子断面積の異なる場合は長軸方向分子断面積によって流速が決定されることが読みとれる。

Table 9 は枝分れ等の異なる脂肪族系の構造異性体の例であるが、同じように長軸方向分子断面積との相関がある。次に分子断面積を一定にして、分子の大きさを変えた場合を Table 10 に示したが、この場合分子の大きさのみに依存していることが明らかであろう。しかし流速に対する分子の形状と大きさの影響と化学的親和性の影響とを対比させた場合、一般的には後者の影響が大きい。

(8) 熱処理と溶剤処理

Michaels ら¹⁶⁾ はポリエチレンとポリプロピレンの結

Table 7⁶⁾ Liquid permeation rate as a function of chemical nature
1-mil polyethylene film
($\rho = 0.922$ at 70°F.) Permeation temperature: 100°F.

Permeant	Molar volume, cc./mole	$\bar{V}/\bar{L}$	Solubility parameter, δ , at 25°C.	$Q, \left(\frac{(\text{lb.}) (\text{mil thickness})}{(\text{hr.}) (1000 \text{ ft.}^2)} \right)$
Benzene	89	12.7	9.2	209
Butyraldehyde	88	10.4	9.6	8.7
Phenol	88	10.3	12.1	0.43

Fig. 22²²⁾ Liquid Permeation rate and separation factor through 22Mrad irradiated polyethylene membrane and ethylenediamine reacted polyethylene membrane as a function of wt % of benzene in benzene-benzylalcohol feed solution at 25°C.

.....: 22 Mard irradiated polyethylene membrane;
——: Ethylenediamine reacted polyethylene membrane

1. Reacted layer corresponds to active layer
2. Reacted layer does not correspond to layer
3. Control PE

Fig. 23¹⁶⁾ Permeation flux vs. treatment concentration for *p*- and *o*-xylene at 30°C. Polymer treated with *p*-xylene at 97°C.

晶性ポリマーによるキシレン異性体の液分離を検討し、その透過性能がキシレン異性体による溶剤処理と熱処理によって変化することを見出した。すなわち膜の結晶性領域と非結晶性領域との間で形成される sieve の鑄型が溶剤処理や熱処理によって変わり、分離にとって望ましい方向に改質されることがはっきりした。Fig. 23 はポリエチレン膜を溶媒で preswell したときの透過速度への効果を示す。このことは逆に液分離用の膜が耐久性に劣り、再現性に乏しいことにも関連してくる。

5. 数学的取扱い

まず混合液体でなく単一成分の透過の場合を考えてみよう。透過速度 (Q) は Fick の第一法則によって次の

Table 8⁶⁾ Liquid permeation rates as a function of molecular shape
 Grex linear polyethylene film ($\rho = 0.9570$ at 25°C .)
 Feed: xylene isomers
 Permeate-zone pressure: 1mmHg
 Liquid charge temperature: 50°C .

Permeant	$\bar{V}$, cc./mole at 20°C .	$\bar{L}$, cm.	$\bar{V}/\bar{L}$	$Q, \left(\frac{(\text{lb.}) (\text{mil film thickness})}{(\text{hr.}) (1000 \text{ ft.}^2)} \right)$
<i>o</i> -Xylene	121	8.7	13.9	57.6
<i>m</i> -Xylene	123	9.3	13.2	79.3
<i>p</i> -Xylene	124	9.7	12.8	101

Table 9⁶⁾ Liquid permeation rate as a function of molecular shape
 0.0046-cm. polymeric film
 Feed: hexane isomers
 Permeate-zone pressure: 360mm. Hg
 Liquid charge temperature: 50°C

Permeant	$\bar{V}$, cc./mole at 20°C .	$\bar{L}$, cm.	$\bar{V}/\bar{L}$	$Q, \left(\frac{(\text{lb.}) (\text{mil film thickness})}{(\text{hr.}) (1000 \text{ ft.}^2)} \right)$
<i>n</i> -Hexane	131	10.85	12.1	68.7
Iso-hexane	132	9.50	13.9	20.7
Neohexane	133	8.15	16.3	0.71

Table 10 Liquid permeation rate as a function of molecular size
 1-Mil polyethylene film ($\rho = 0.922$ at 70°F .)
 Liquid permeation temperature: 70°F .

Permeant	$\bar{V}$ cc./mole at 20°C .	$\bar{L}$, cm.	$\bar{V}/\bar{L}$	$Q, \left(\frac{(\text{lb.}) (\text{mil film thickness})}{(\text{hr.}) (1000 \text{ ft.}^2)} \right)$
<i>n</i> -Pentane	115.2	9.5	12.0	69.5
<i>n</i> -Heptane	146.5	12.2	12.1	35.6
<i>n</i> -Decane	194.0	16.2	12.0	9.4
<i>n</i> -Tetradecane	259.0	21.6	12.0	2.1

ように表わされる。

$$Q = -D(C) \frac{dc}{dx} \quad (5)$$

ここで、 c は高分子膜中の溶媒分子の濃度で、 x は供給液側から測った膜中の長さ、これから Fick の第二法則は次のようになる。

$$\frac{d}{dx} D(C) \frac{dc}{dx} = 0 \quad (6)$$

この $D(C)$ の最も一般的に使われる表現は、 c に対す

る一次式や二次式でなく、対数的な関係で表わされることが多い。Barrer は膜中の透過物質の濃度に依存する場合の拡散係数は次のように表現できるとした。

$$D(C) = D_0 \exp(aC) \quad (7)$$

ここで D_0 は濃度零のときの拡散係数、 a は透過物質の可塑化作用の一つの目安として表わされる定数である。この二つのパラメータは温度、結晶性、膜素材と溶媒分子との物理的、化学的性質の関係などによって決定されるものである。

(7) 式を (6) 式に代入し、境界条件を入れて積分すると、ここで $x=0$ で $C=C_1$, $x=l$ で $C=C_2$ とすれば、

$$Q = \frac{D_0}{al} (\exp aC_1 - \exp aC_2) \quad (8)$$

が得られる。すなわち、Fig. 14 にみられるように透過速度は溶媒の膜中濃度と対数関係にある。また膜中の濃度分布は次のようになる。

$$C = \frac{1}{a} \ln [\exp aC_1 - \frac{x}{l} (\exp aC_1 - \exp aC_2)] \quad (9)$$

今膜の境界での濃度はある熱力学的な平衡が成り立つものと考えて、

$$C_1 = C^*(P^\circ), \quad C_2 = C^*(P_2) \quad (10)$$

で表わす。 C^* は関数関係を示すもので、 P° は実験温度での液の飽和蒸気圧、 P_2 は低圧側の蒸気圧である。この式を使えば (8), (9) 式は P° と P_2 で表現されるはずである。一方透過率 $\bar{P}$ は次のように誘導される。

$$\bar{P} = \frac{Ql}{\Delta P} = \frac{D_0}{a \cdot \Delta P} (\exp aC_1 - \exp aC_2) \quad (11)$$

ここで $\Delta P = P^\circ - P_2$

(10) 式に戻って、この場合 $C^*(P) = S \cdot P$ なる Henry の法則がなりたつと考えると、(8), (9), (11) 式はいずれも P° と P_2 の関数として次式のように表わされる。

$$Q = \frac{D_0}{al} (\exp aSP^\circ - \exp aSP_2) \quad (12)$$

$$C = \frac{1}{a} \ln [\exp aSP^\circ - \frac{x}{l} (\exp aSP^\circ - \exp aSP_2)] \quad (13)$$

$$\bar{P} = \frac{D_0}{a \Delta P} (\exp aSP^\circ - \exp aSP_2) \quad (14)$$

これらの式はいずれも実験的に証明されている。

パーパーレーション液分離では、ガス透過で取扱われるように透過係数を溶解度係数と拡散係数とに分離して考察するようなことは、理論的にも実験的にも無理である。そうかといって逆浸透法で扱われているような現象論的な定数を定めて論議することもない。ただここで注意したいのは、実際の液透過実験で得られる透過量はみかけのもので、それを Q_i^l とすると気体透過の場合とは違って、真の透過量 (Q_i) は境界領域の効果を差し引かなければ得られない。特に膜型人工肺における血液境膜係数は単なる物理的な場合よりも 2~3 倍大きいことが知られている。そこで溶液相と蒸気相での i 成分の透過液の境膜抵抗をそれぞれ r_i^l と r_i^v とし、膜厚を l とすると、

$$\frac{1}{Q_i^l} = \frac{(r_i^l + r_i^v)}{l} + \frac{1}{Q_i} \quad (15)$$

という関係が得られる。しかしパーパーレーションの場合一般的にはこの効果は無視されている。

次に、膜透過分離挙動を解析する手法としての透過比 (θ , permeation ratio) の考え方を紹介してみよう。

$$\theta = Q/Q^\circ \quad (16)$$

Q は混合液の場合の実際の全透過速度、 Q° は各成分の透過速度から推定した混合液の全透過速度である。それぞれの成分の透過比 (θ_i) も、 A, B 2 成分系として考えると、次のように定義される。

$$\theta_A = q_A/q_A^\circ, \quad \theta_B = q_B/q_B^\circ \quad (17)$$

q_i, q_i° はそれぞれの成分の Q, Q° に相当するものである。これらの式からもわかるように、系が成分間の相互作用のない理想的な挙動を示す場合であれば θ は 1 になる。しかし一般には 1 より大きい、小さいかであり、もし 1 より大きいときを考えるとこの系は透過速度を増大させる効果がある場合であり、逆に小さくなると理想的な透過速度より抑制する働きがあることになる。

Fig. 24 にセロハン膜で diethylamine-water の混合系を分離する場合、このようなことが起こっていることを示した²⁵⁾。

ジエチルアミンの場合は θ_i が 1 より相当大きい値を示しているが、水は逆に 1 より小さくなっている。このように透過比の考えを入れて図解してみると、混合系にしたときの成分の透過速度がどのように変化しているかが明らかになる。一般に通やすい成分と通りにくい成分との混合では、通しやすいものは単独のときより通りにくくなり、通りにくいものは通やすくなるという傾向がみられる。

このような関係を簡単な数式処理してみよう。まず膜を通しての全体の透過速度 Q は、 A, B の二成分系では次式のようにそれぞれの成分の透過速度の和となる。

$$Q = q_A + q_B \quad (18)$$

いまかりにこの膜透過が理想状態、すなわち被分離液が相互の透過過程に作用を及ぼしあわないとすると、混合液での各成分の透過速度はつぎのように表わされるはずである。

$$q_A = X_A \cdot q_A^\circ, \quad q_B = X_B \cdot q_B^\circ \quad (19)$$

X_A, X_B はそれぞれ A, B 成分の重量分率である。つぎに、理想的な系においては全透過速度 Q° は、

$$Q^\circ = X_A \cdot q_A^\circ + (1 - X_A) q_B^\circ \quad (20)$$

となる。またこの系での分離係数 $\alpha_{B/A}^\circ$ は、 $q_B/q_A = Y_B/Y_A$ であるから次のように表わされる。

Fig. 24²⁵⁾ Effect of feed composition on the permeation ratio of diethylamine-water mixture.

$$\alpha_{B/A} = \frac{Y_B/Y_A}{X_B/X_A} = \frac{q_B/q_A}{X_B/X_A} \quad (21)$$

$$= \frac{X_B \cdot q_B^\circ}{X_A \cdot q_A^\circ} \cdot \frac{X_A}{X_B} = \frac{q_B^\circ}{q_A^\circ}$$

最後に、浸透気化過程においても気体透過と同じように、透過率 $\bar{P}$ は擬溶解度係数 K_1 と濃度平均拡散係数 $\bar{D}$ の積で表わされることを誘導しておこう。

(5) 式を積分すると、

$$Q \cdot l = - \int_{c_1}^{c_2} D(C) dc \quad (22)$$

$$\text{ここで } Q = \bar{P}(P_1 - P_2)/l \quad (23)$$

P_1 , P_2 は膜中のそれぞれ高濃度側と低濃度側の蒸気圧である。

したがって式 (22) と (23) から

$$\bar{P} = \left[\int_{c_2}^{c_1} D(C) dc \right] / (P_1 - P_2) \quad (24)$$

(23) 式へ (24) 式を代入すると、

$$Ql \equiv R = \bar{P}(P_1 - P_2) = \int_{c_2}^{c_1} D(C) dc \quad (25)$$

ここで濃度平均拡散係数 $\bar{D}$ を次のように定義する。

$$\bar{D} \equiv \left(\int_{c_2}^{c_1} D(C) dc \right) / (C_1 - C_2) \quad (26)$$

(26) 式で $\bar{D}$ はもし拡散が透過物質の濃度に依存し

ないならば、普通の拡散係数 D と全く等しくなる。

(26) 式を (25) 式に代入することによって、

$$R = \bar{D}(C_1 - C_2) \quad (27)$$

$$\bar{P} = \bar{D}[(C_1 - C_2)/(P_1 - P_2)] \quad (28)$$

多くの場合 $P_1 \gg P_2$ であるから、式 (26), (27), (28) は次のように省略できる。

$$\bar{D} = \left(\int_0^{c_1} D(C) dc \right) / C_1 \quad (29)$$

$$R = \bar{D}C_1 \quad (30)$$

$$\bar{P} \equiv \bar{D}(C_1/P_1) \quad (31)$$

ここで C_1/P_1 を K_1 と置くと、

$$\bar{P} = \bar{D} \cdot K_1 \quad (32)$$

となる。 K_1 は膜中の高濃度側における透過物質の擬溶解度係数といわれるもので、濃度依存性がある。結論としていえることは、透過率 $\bar{P}$ は濃度平均拡散係数 $\bar{D}$ と擬溶解度係数 K_1 との相乗積で表わされ、また比透過速度 R は濃度平均拡散係数 $\bar{D}$ と膜中の高濃度側の濃度 C_1 との積となる。

文 献

- 1) L. Kahlenberg: *J. Phys. Chem.*, **10**, 141 (1906)
- 2) K. Kammermeyer, D. H. Hagerbaumer: *A. I. Ch. E. J.*, **1**, 215 (1955)
- 3) E. G. Heisler, A. S. Hunter, J. Siciliano, R. M. Treadway: *Science*, **124**, 77 (1956)
- 4) R. C. Binning, F. E. James: *Petr. Refiner*, **39**, 214 (1958); R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, E. C. Martin: *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 45 (1961)
- 5) A. S. Michaels, R. F. Baddour, H. J. Bixler, C. Y. Choo: *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **1**, 14 (1962)
- 6) C. Y. Choo: "Membrane Permeation in Advances in Petrol. Chem. and Refining", ed. by Mcketta, Vol. 6, Interscience, N. Y. (1962)
- 7) N. N. Li, E. J. Henley: *A. I. Ch. E. J.*, **10**, 666 (1964); N. N. Li, R. B. Long: *ibid.*, **15**, 73 (1969)
- 8) I. Cabasso, J. Jagur-Grodzinski, D. Vofsi: *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2117, 2137 (1974)
- 9) P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefowicz, G. Morel, J. Neel: *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1061 (1972); **18**, 351, 365 (1974); P. Aptel, N. Challard, J. Cuny, J. Neel: *J. Memb. Sci.*, **1** (1976) 271
- 10) F. P. McCandless: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **12**(3) 354 (1973); J. G. Sikonia, F. P. McCandless: *J. Memb. Sci.*, **4** (1978) 229
- 11) Sun-Tak Huang, Karl Kammermeyer: "Membranes in Separation, Techniques of Chemistry Vol. II," Wiley-Interscience (1975)
- 12) 山田純男: 工業材料, **23**(3), 51 (1975)

- 13) 原 重義, 森 興:「高分子の構造と分離機能」,
高橋 彰, 滝沢 章, 山下雄也共編: p. 109, 化学
同人 (1976)
 - 14) D. R. Paul, O. M. Ebra-Lima: *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2201 (1970)
 - 15) 山田純男, 浜谷健生: 高分子論文集, **33**, 217 (1976)
 - 16) R. F. Baddour, A. S. Michaels, H. J. Bixler, R. P. DeFilippi, J. A. Barrie: *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 897 (1964)
 - 17) F. W. Greenlaw, W. D. Prince, R. A. Shelden, E. V. Thompson: *J. Memb. Sci.*, **2** (1977) 141; F. W. Greenlaw, R. A. Shelden, E. V. Thompson: *J. Memb. Sci.*, **2** (1977) 333
 - 18) 吉増史朗, 野村 仁, 小宮強介, 岡野光夫, 篠原功: 日化, 1980 (11) 1785
 - 19) 山田純男, 田口和宏, 浜谷健生: 特許出願中
 - 20) 鈴木文男, 小野里健二, 高橋直通, 日化化学系協会連合東北地方大会予稿集, p. 53 (1972)
 - 21) 山田純男, 浜谷健生: 高分子論文集, 投稿中
 - 22) S. Yamada, T. Hamaya: *J. Memb. Sci.*, in preparation
 - 23) 仲川 勤: 表面, **18**(9), 475 (1980)
 - 24) 山田純男, 浜谷健生: 高分子論文集, 投稿中
 - 25) 浜谷健生, 山田純男: 高分子論文集, **37**, 65 (1980)
-