

# ポリビニルピロリドン—ポリビニルアルコール 混合キャスト膜の構造解析

中里 照彦\*・折原 勝男\*\*・故松 本昌一\*\*\*

元山形大学大学院工学研究科修士課程\*・山形大学工学部助教授\*\*・元山形大学工学部教授\*\*\*

## Structural Analysis and Characterization of Cast Blend Films of Polyvinylpyrrolidone and Polyvinylalcohol

Teruhiko NAKAZATO, Katsuo ORIHARA, The late Masakazu MATSUMOTO

*Faculty of Engineering*

(平成18年9月15日受理)

### Abstract

Structure and characterization of the cast films of polyvinylpyrrolidone (PVP) and polyvinylalcohol (PVA) were investigated experimentally. As a result, a particular relationship between the conditions of casting velocity, blend ratio, and heat treatment was found. Further an existence of special value zone of them for appearing new kind of phase separation phenomena of the stratum such as gradient or step structure was also found.

### 1. 緒言

生体膜の成分, 構造, 機能が次第に明らかになるにつれて, <sup>1) - 3)</sup> 合成高分子膜に対する低分子の透過性, たとえば, 気体や溶質, 溶液の透過性の研究は, すでに応用が展開されているが, さらなる機能の高度化が期待されている.

また, 溶質や溶液の透過を目的とする合成高分子膜に関しては, 溶液の濃縮, 混合溶液からの溶質の分離能力を検討した研究があり, アルコールの濃縮, 汚水の浄化, さらには, 人工腎臓への利用がなされている.<sup>3), 4) - 23)</sup>

血液透析療法に利用される人工腎臓を例にとると, エチレン ビニルアルコール共重合体膜や, ポリビニルアルコール (PVA) を基材とした透析膜関係の研究は, <sup>22) 23)</sup> 既に実用化されている. これらの素材を応用した分離膜ないし中空繊維フィルターをベースとした新たな応用展開が期

待されるものの一つに, 触媒もしくは反応速度制御機能を持つ分離膜がある.

一方, われわれは以前にPVAと同様に水溶性の汎用ポリマーであるポリビニルピロリドン (PVP) が, 水溶液内化学反応速度の加速ならびに減速の制御機能を有することを見出し, かつその機構も明らかにした.<sup>24) - 32)</sup> この機能を実用化するためにはPVP分子を固定化することが求められる. この固定複合膜そのものが分離機能も有するものであれば, 前述の機能性分離膜の開発につながる. そこで, 本研究ではPVPの固定化基材として, 透析膜としての検討資料もあるPVAとのブレンド複合分離膜の創製を考えた. 非結晶性であるPVP分子がブレンド膜中で, 熱処理してできるPVA成分の微結晶間に保持され, 水浸漬中に水溶液中での状態をとりながらなおかつ溶液中への流失を防げることができれば都合がよい.

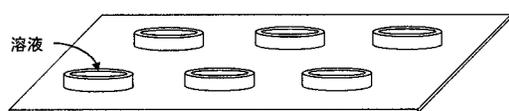


Fig. 1 Handmade PVC plastic bowls for casting the polymer blend film of poly(vinyl pyrrolidone) and poly(vinyl alcohol).

この計画に関連して、これまでにPVPとPVAを水溶液状態で混合し、これから製膜したものを定長熱処理すると、PVAの結晶化に伴いPVPも不溶化する<sup>17)</sup>こと、及びこの膜を水抽出した不溶残分(不溶膜)による水透過性及び界面活性剤の収着能がPVA単体膜に比較し、きわめて良好である<sup>18)</sup>ことなどの概略が報告されており、目的の機能性の高分子分離膜創製の可能性が基本的には期待される状況にある。

そこで本研究では、PVP-PVA混合膜について、その基本的物性としての不溶性ならびに不溶残存膜中のPVP成分比や水膨潤性、ならびに不溶膜の水膨潤状態での立体的な微細構造を、膜製造条件との関連において詳細に明らかにしたいと考えた。

## 2. 実験

### 2.1 試料

#### 1) ポリビニルピロリドン(PVP)

##### ① 種類及び分子量

キシダ化学社より入手した

平均分子量  $M=4.8 \times 10^4$  を用いた。ここで分子量は次の式を使って粘度法により実測した。

$$[\eta] = 39.3 \times 10^{-5} M^{0.59} \quad (33)$$

##### ② 精製

1.0wt%の水溶液を作り、これをアセトン1ℓ当たり約5mlずつ滴下して、再沈法により精製した。これを3回繰り返す、最後に水溶液をガラスフィルターでろ過して、このあと乾燥した。

#### 2) ポリビニルアルコール

##### ① 種類及び分子量

クラレより入手の完全ケン化物であるポパール117(重合度1700)を用いた。

##### ② 精製

ソックスレー抽出器を用い、メタノールで24時

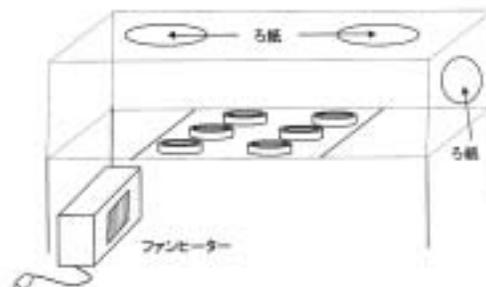


Fig. 2 Drying house for casting the polymer blend film.

間抽出精製し、このあと室温下で24時間真空乾燥した。

### 2.2 水溶液の調整

#### 1) ポリビニルピロリドン水溶液

水溶液濃度が2g/100ml程度になるようにPVP試料を蒸留水に浸し、12時間以上室温下に放置した。このあと室温下で12時間以上スターラーを用いて攪拌した。攪拌後、水溶液をガラスフィルターでろ過した。なお、攪拌時にごみが入らないように容器の口をアルミホイルで覆った。以下の実験においても同様である。

#### 2) ポリビニルアルコール水溶液

水溶液濃度が2g/100ml程度になるようにPVA試料を蒸留水に浸し、12時間以上室温下に放置した。このあと、90℃以上に調温してあるウォーターバスに容器のピーカーごと漬け、PVAが溶解するまで約3時間スターラーで攪拌し、溶解を確認したあと、さらに室温下で12時間以上スターラーで攪拌した。攪拌後、水溶液をガラスフィルターでろ過した。

#### 3) 水溶液濃度の測定

ろ過後のポリマー水溶液の正確な濃度を次の方法で求めた。

- ① 水溶液5mlをピペットで秤量ピンにとる。
- ② 乾燥器で水分を蒸発させた後、100℃で24時間真空乾燥して乾燥し、絶乾重量を秤量する。
- ③ 乾燥重量をWdとすると、水溶液濃度Cは(2・1)式で表される。

$$C = \frac{100}{5} \times Wd \text{ (g/100ml)} \quad (2 \cdot 1)$$

各水溶液とも、濃度測定用に秤量ピンを2個用意し、2個のサンプリングを行い、それぞれの試料

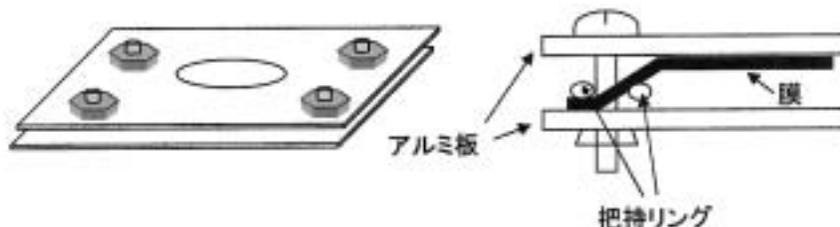


Fig. 3 Schematic illustration of ring type gripping apparatus for two dimensional heat drawing of the cast films .

の絶乾重量の平均をもってWdとした .

### 2. 3 水溶液の混合

#### 1) 混合方法

正確な濃度のわかったPVPおよびPVAの水溶液を、ピペットで所定の量(容積)ずつとって混合し、スターラーで室温下で12時間以上攪拌した .

#### 2) 混合比の決定法

PVP水溶液；濃度 $C_P$  (g/100ml) を $V_P$  (ml) ,  
PVA水溶液；濃度 $C_A$  (g/100ml) を $V_A$  (ml) ,  
とって混合したときの正味のポリマーについての混合比を(2・2)式で決定した .

$$PVP分率(wt\%) = \frac{C_P \cdot V_P}{C_P \cdot V_P + C_A \cdot V_A} \times 100 \quad (2 \cdot 2)$$

### 2. 4 製膜

#### 1) 製膜器及び乾燥器

##### ① 製膜器

内径5cmの塩化ビニルパイプを輪切りにして、高さ2cmのシリンダーを作り、これを塩化ビニル板に、エポキシ樹脂で接着した . 略図をFig1に示す .

##### ② 乾燥器

乾燥機をFig2に示す .

鉄製の骨組みをつくり、これをビニルシートで覆い、この中に400Wのファンヒーターを入れ、製膜器は中ほどの棚におけるようになっている .

また 蒸発した水分が早く外部にぬけるように、ビニルシートの数箇所を円形に切りぬき、かつ埃の侵入を防ぐためにそこに紙をはりつけた .

#### 2) 製膜方法

Fig1に示す製膜器に混合液を15mlずつ注ぎ、Fig2に示す乾燥器内で乾燥させて製膜した .

#### 3) 製膜条件

乾燥器内を約40℃に保ち、風乾した .

ポリマー水溶液から膜ができるまで、3～4日

を要した .

#### 4) 膜厚の測定

製膜完了後、膜厚を測定した .

測定器具は、興和商会社製の布厚さ計を使い、膜厚にむらがあるため5点を測定し、その平均値を膜厚とした .

#### 5) 膜の保存方法

製膜後、膜は熱処理までの間、アルミホイルに包み、紙製の箱に入れて、室温下で保存した .

### 2. 5 熱処理

#### 1) 熱処理器具及び装置

##### ① 膜の把持

熱処理時、膜はFig3に示す輪形の把持リング付きの器具で把持し、二次元定長熱処理ができるようにした . また、アルミニウム板の中央の穴の直径は2.5cmである .

##### ② 熱処理装置

熱処理装置は御船氏<sup>26)</sup>が卒研で製作した手製の恒温槽を改良して用いた .

装置は、内箱・外箱に分かれており、内箱はアルミニウム製の円筒形で、直径20cm、高さ25cm、内容積7.85ℓで、その中心部に熱処理用の棚を3段設置した .

ヒーターは上部、下部、底部に設置した . 上部には、等間隔に100Wのハンダゴテ用のヒーター3個をガラス繊維でくるみ、内箱の外側にアルミ金具で固定した . 配線は並列に接続し、引き出し線は、陶製のスペーサーを用い、外部との接触を遮断し、陸式ターミナルに接続した . 下部のヒーターの取り付けも同様に行った .

底部は、300Wのアイロンヒーターを用い、前述のように内箱の外部に固定し、入力は上部、下部同様に陸式ターミナルを用いた .

外部には1斗缶を用い、内箱と外箱の隙間にはガラス繊維を充填し、保温性を高めるようにした。

装置の温度調整にはスライダックを用い、熱処理中の試料室内の温度は $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲の精度で保つことができた。

## 2) 熱処理条件

### ① 温度

熱処理温度は、 $200^\circ\text{C}$ 及び $220^\circ\text{C}$ で精度は $\pm 5^\circ\text{C}$ であった。

### ② 時間

熱処理は  
 $200^\circ\text{C}$ の場合は、10分、30分、60分、  
 $220^\circ\text{C}$ の場合は、2分、5分、30分、60分  
の各時間行った。

## 3) 膜厚の測定

熱処理後、膜厚測定器を使って中央部を含む5点の膜厚の測定を2.4.4)の要領で行った。

## 2.6 溶解試験

### 1) 試験片(試料)

熱処理した膜の中央部の約 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ を試験片とした。

### 2) 試験方法

試験片を試験管に蒸留水約 $20\text{ml}$ と共に入れ、この試験管を恒温槽中で振とうした。

### 3) 試験条件

PVP-PVA混合膜を $40^\circ\text{C}$ で溶解試験した場合、溶解度が96時間で平衡になることが、茂出木氏<sup>27)</sup>によって示されているので、本研究の溶解試験も同一条件の $40^\circ\text{C}$ で96時間行った。

### 4) 不溶残分の回収

溶解試験終了後、試験管内の不溶残分を回収した。不溶残分の回収は、ロート内にろ紙とその上に金属性のメッシュを置き、そこに、試験管内の水と不溶残分をあけて行った。

### 5) 膜厚の測定

回収した不溶残分の中で膜状を保つものについて水膨潤状態の膜厚を測定した。

測定器具は2.4.4)と同じであるが、水膨潤状態の膜に、厚さ計の測定針がめり込むので、同装置付属の直径約 $1\text{cm}$ のチップを測定針の先につけて測定した。

## 2.7 不溶化度の定義及び測定方法

### 1) 不溶化度の定義

混合膜の不溶化度は(2.3)式で定義した。

$$I = \frac{W_d}{W_s} \times 100 (\%) \quad (2.3)$$

ここで

$I$ は不溶化度(%)

$W_s$ は溶解試験前の試験片の絶乾重量(g)

$W_d$ は溶解試験後の不溶残分の絶乾重量(g)

である。

### 2) 不溶化度の測定方法

溶解試験を行う前に、あらかじめ試験片の絶乾重量( $W_s$ )を秤量しておき、次に溶解試験後の不溶残分の絶乾重量( $W_d$ )を秤量した。

そして、(2.3)式より不溶化度を求めた。

## 2.8 水膨潤度の定義及び測定方法

### 1) 水膨潤度の定義

不溶残分の水膨潤度は、(2.4)式で定義した。

$$S_w = \frac{W_{SW}}{W_d} \quad (2.4)$$

ここで

$S_w$ は、水膨潤度(倍)

$W_{SW}$ は、不溶残分の水膨潤状態での重量(g)

$W_d$ は、不溶残分の絶乾重量(g)

である。

### 2) 水膨潤度の測定方法

回収した不溶残分の表面に付着している水滴をろ紙で軽く吸い取ってから秤量ビンに入れ、室温下で秤量した。水膨潤度( $W_{SW}$ )を秤量後、 $100^\circ\text{C}$ で48時間真空乾燥して、絶乾重量( $W_d$ )を秤量した。

そして、(2.4)式より水膨潤度を求めた。

## 2.9 電子顕微鏡観察

水膨潤状態の不溶膜の表面についた水滴を軽くろ紙で吸い取ってから試験管に入れた。これを試験管ごと、アセトンとドライアイスを入れたビーカーに入れて試料を凍結させた。

このあと、 $-6^\circ\text{C}$ で48時間凍結乾燥した。凍結乾燥後の試料は、電顕観察用の試料を作るまでの間、アルミホイルで包み、デシケーターに保存した。電子顕微鏡は日立製のS-450形走査電子顕微鏡(SEM)を使用した。電子観察用の試料台(直径 $15\text{mm}$ )に両面テープで凍結乾燥した試料を固定し

た．これをデシケーターにいれ，デシケーターごと乾燥器に入れた．これは，試料が非常に吸湿性であるため，SEM観察前の蒸着操作までの間に吸湿するのを防ぐためである．

乾燥は100℃で24時間行い，ただちにイオンコーターで金を蒸着し，再びデシケーターに保存した．イオンコーターは，エイコーエンジニアリング社製のIB-2を使用した．

金蒸着後，試料をただちに電顕の試料室に入れて，加速電圧10kV，エミッションカレント50 $\mu$ Aで，不溶膜表面を200倍を中心に観察し，電顕写真を撮った．膜断面の観察は，凍結乾燥後の試料の破断面を液体窒素につけて凍結させて割って観察した．

### 3 結果

#### 3.1 混合膜の不溶性（不溶化度）について

PVP-PVA混合膜の不溶化度の測定結果を以下に述べる．

混合膜の不溶化度に影響を及ぼす要因として，混合化，熱処理時間，熱処理温度及びPVP分子量が考えられる．ここでは，これらの要因が混合膜の不溶化度にどのように影響するかについての実験結果を述べる．

混合膜の不溶化度の混合比，熱処理時間及び熱処理温度依存性を，混合膜の一成分であるPVPの分子量ごとに述べる．ブレンド膜を200℃で熱処理した場合の不溶化度とPVP分率との関係（以下，不溶化度曲線と称す．）を，Fig4 (a) に示す．図中の対角に引いた破線は混合時のPVAの分率を表し，不溶化度曲線がこの破線より上にある不溶残分中には，明らかにPVP成分も不溶化して含まれていることがわかる．しかし，破線より下にある場合は，組成を分析してみないとわからない．

Fig4 (a) によれば，熱処理30分の不溶化度は，PVP分率0wt%の96.0%からPVP分率57.7wt%の52.5%までゆるやかに減少するが，PVP分率68.0wt%で23.6%に急激に減少し，その後，PVP分率100%の3.3%までゆるやかに減少する．

そして，不溶化度曲線と図中の破線の関係から，

熱処理30分では，PVP分率が60wt%のところまでと，PVP分率100wt%の混合膜の不溶残分に，PVPが含まれていることが明らかである．

30分の場合より熱処理条件がゆるい10分の場合，不溶化度は30分の場合より小さく，30分の場合よりPVP分率が小さい28.1wt%から57.7wt%の間で，74.1%から8.7%まで急激に減少し，PVP分率89.1wt%以上の膜は溶けてしまい，不溶化度は0%である．そして，PVP分率50wt%付近の不溶化度は，30分の場合の約2/3である．

30分の場合より，熱処理条件がきつい60分の場合，不溶化度は30分の場合より大きく，PVP分率0wt%の97.5%からPVP分率89.1wt%の49.6%までゆるやかに減少するが，PVP分率100wt%で急激に減少する．そして，PVP分率50wt%付近の不溶化度は，30分の場合の約1.5倍である．また，不溶化度曲線と破線の関係から，どの混合比の混合膜の不溶残分にも，PVPが不溶化して含まれていることが明らかである．

以上のことから，混合膜の不溶化度は，混合比と熱処理時間に依存し，混合膜中のPVP分率を増すにつれて不溶化度は増加するといえる．

#### 3.2 不溶残分の水膨潤性（水膨潤度）について

不溶残分の水膨潤度に影響を及ぼす要因として，混合比，熱処理時間，熱処理温度及びPVP分子量が考えられる．ここでは，これらの要因が不溶残分の水膨潤度にどのように影響するかについての実験結果を述べる．

ブレンド膜を200℃で熱処理した場合の不溶残分の水膨潤度とPVP分率との関係（以下，膨潤度曲線と称す．）を，Fig4 (b) に示す．

熱処理30分の不溶残分の水膨潤度は，PVP分率0wt%の1.6倍から，PVP分率68.0wt%の32.5倍まで比較的ゆるやかに増加するが，そこからPVP分率89.1wt%の85.9倍まで急激に増加する．しかし，PVP分率100wt%で40.3倍に減少する．すなわち，この条件の膨潤度曲線はPVP分率90wt%付近にピークを示す．

30分の場合より熱処理条件がゆるい10分の場合

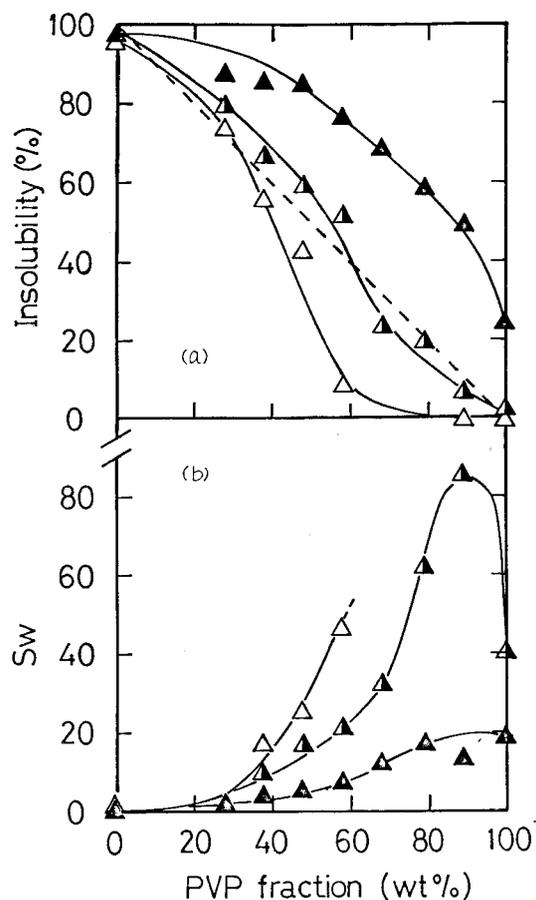


Fig. 4 Insolubility (a) and degree of swelling (b) of the Residue of heat treated blend film after immersing in water at 40°C. Horizontal axis shows PVP fraction in the original cast film. Each mark ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\blacktriangle$ ) corresponds to following heat treatment time at 200°C; 10min, 30 min, 60min.

、水膨潤度はより大きく、PVP分率28.1wt%の2.8倍からPVP分率57.7wt%の47.0倍まで急増した。PVP分率がこれより大きい膜は溶けてしまった。PVP分率50wt%付近の水膨潤度は、30分の場合の約1.5倍である。

30分の場合より熱処理条件がきつい60分の場合、水膨潤度は小さく、PVP分率0wt%時の1.6倍からPVP分率100wt%の19倍までゆるやかに増加した。この時のPVP分率 PVP分率50wt%付近の水膨潤度は、30分の場合の約1/3である。

以上から、ブレンド膜の不溶残分の水膨潤度は、混合比と熱処理時間に依存し、混合膜中のPVP分率を増すにつれて水膨潤度は減少する。

### 3.3 不溶膜のマイクロ構造

前節でPVP-PVA混合膜の基本的物性について述べたが、これらの結果をさらに理解するために、不溶膜の構造を調べた。

ブレンド膜の不溶残存膜を電子顕微鏡観察した。Fig5に結果の一例を示す。これらの図から表面及び断面状態が混合比や熱処理条件によってどのように変化するかを検討した。

#### ① 混合比による表面状態の変化について

200°Cで30分熱処理した混合膜の場合、混合比によって表面状態は、高倍率下では、ごつごつした山状をとる例と平滑な例とがあった。

#### ② 熱処理時間による表面状態の変化について

熱処理温度200°C、PVP分率50wt%の場合について観察した。

10分の短時間熱処理した場合には、膜の表面は小さな穴状の部分と、ごつごつした山状の部分とが存在し、海島構造の相分離を反映した。30分熱処理した場合の膜の表面は、ごつごつした山状の部分と平らな部分とで海島構造をとる。そして60分熱処理した場合の膜は、ほぼ全体的になめらかである。すなわち、熱処理時間を長くすると、PVP分率100wt%の場合を除き、熱処理温度を高くすると、表面はち密でなめらかになる傾向があることがわかった。

以上の観察結果から、不溶膜の表面状態は混合比と熱処理条件に依存することがわかったが、さらに詳しくは、表面状態は4つのタイプに分けられた。すなわち、表面が、なめらかなタイプⅠ、ざらざらしたタイプⅡ、海島構造をとるタイプⅢ、そして網目状のタイプⅣである。各々のタイプは熱処理条件ならびにブレンド比と次のように対応した。

タイプⅠは、熱処理条件が中の上以上で、PVP分率が中以下の膜と、熱処理条件が中の下で、PVP分率30wt%と60wt%の膜で観察された。

タイプⅡは、熱処理条件がゆるく、PVP分率30wt%の膜で、

タイプⅢは、熱処理条件が中の下で、PVP分率40wt%と50wt%の膜で、

タイプⅣは、熱処理条件が中ぐらいのPVP分率100wt%の膜で観察された。

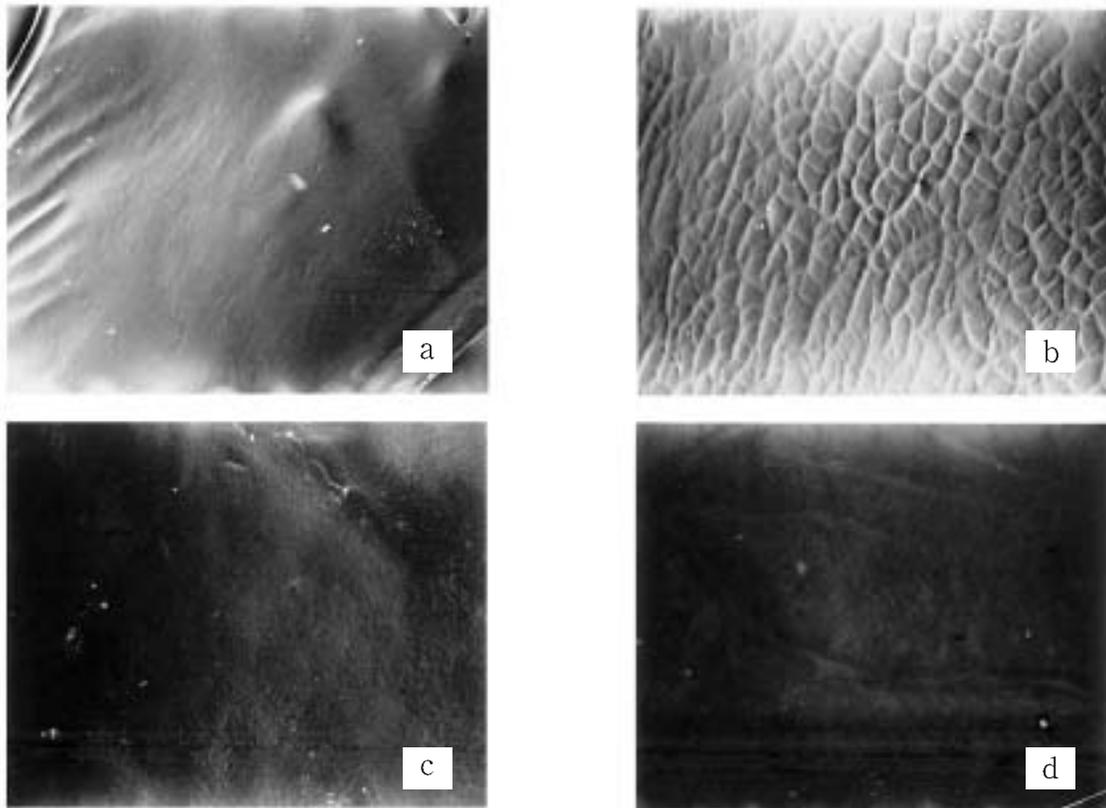


Fig. 5 SEM images of surface structure of water-swollen cast film after heat treatment. The observed sample was prepared by frozen drying method.

- (a) Original PVP blend ratio; 50wt%, heat treatment; 200°C, 30min, X120.
- (b) PVP 50wt%, 200°C, 30min, X1,500.
- (c) PVP60wt%, 200°C, 30min, X120.
- (d) PVP60wt%, 200°C, 30min, X3,000.

次に不溶膜の断面状態を、混合比、熱処理時間、熱処理温度との関連において観察した。結果の代表例をFig6に示す。

10分間の短い熱処理の場合、膜の断面はごつごつした感じのポーラス構造をとった。但し表面状態は表と裏でちがうようである。熱処理時間を30分にのばすと、膜の断面がごつごつしたうろこ状の層となめらかな層との二層に別れた。そして、60分熱処理した場合の膜の断面は30分の場合にくらべ全体的にうろこ状となった。このことから、熱処理時間を長くすると断面はち密になる傾向があるといえる。次に、熱処理温度を220°Cに上げたところ、PVP分率50wt%の膜の断面は、三層でかつポーラスになった。

#### 4. 考察

以上の観察結果をFig4の溶解特性や膨潤特性と対比すると、PVP分率が小さい程、又熱処理温度が高く時間が長い程、膜構造はち密でPVP成分の溶解流失が少ない。かつ、水膨潤性も小さい。逆に、PVP分率が大きく熱処理条件がゆるい、すなわち温度が低く、時間が短い程膜構造は粗く、PVP成分の溶解流失は多い。かつ、水膨潤性は大きいことがわかった。さらに注目すべき事実が2つ見出された。一つはFig4の(a)から言えることで、PVP分率すべての範囲で、水膨潤下でも、熱処理時間を長くするにつれてPVP成分がかなり残存することである。このことは同図の斜めの点線よりも不溶残分が上方にある範囲では確実に言える。点線よりわずかに下方でも、PVAもわずかに溶出するはずなので、PVP成分がわ

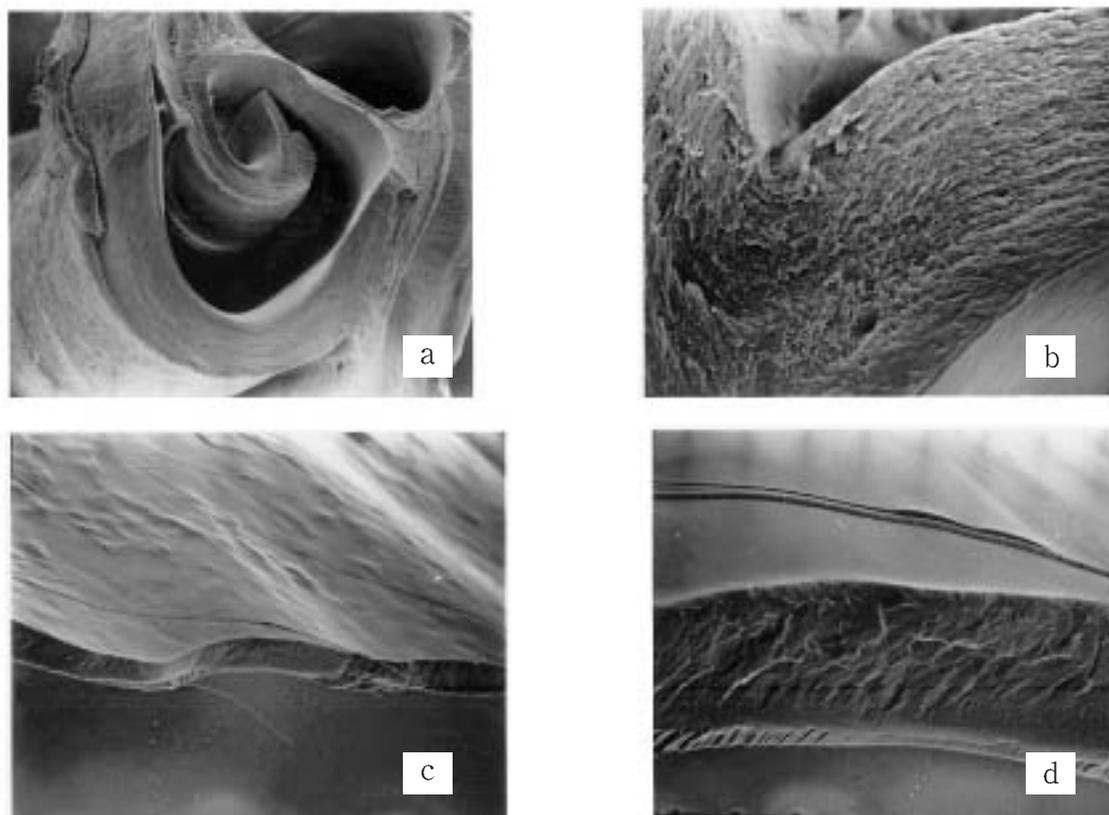


Fig. 6 SEM images of cross-sectional structure of water Swollen cast film after heat treatment . The observed sample was prepared by frozen drying method .

- (a) Original PVP blend ratio : 50wt% , heat treatment ; 200°C , 10min , X120 .  
 (b) PVP 50wt% , 200°C , 10min , X600 .  
 (c) PVP 50wt% , 200°C , 60min , X120 .  
 (d) PVP 50wt% , 200°C , 10min , X600 .

ずかには残っている可能性がある。これらの事実から反応制御機能付き分離膜への応用が、ブレンド比や熱処理条件を適度に選ぶと、十分に考えることが分かる。もう一つは断面状態の観察結果から、不溶膜の断面は2層ないし3層を示すものがあり、膜内で通常の一様な海島型のブレンド相分離とは異なる新しい相分離がおきている可能性がわかった。そして、表面状態に関しても、両表面で状態がちがう様子がみられた。この事実はポリマーブレンドの新しい相分離構造の発見であり、また応用面では、ち密側の面で分離をした場合、ポラス構造の膜断面方向のサイズの傾斜化によって、透過液の目詰まりがおこりにくく、高フラックスの分離膜を提供しやすいことを示している。

なお、本論文の基礎資料は1981年度の日本化学会東北支部7学協会連合研究発表会(福島大学)において発表した。<sup>34)</sup>

#### 参考文献

- 1) 中垣正幸編, 生体膜と膜透過, 南江堂(1964)
- 2) 中垣正幸編, 続・生体膜と膜透過, 南江堂(1974)
- 3) 中垣正幸編, 膜学入門, 喜多見書房(1978)
- 4) 中川勤, 現代化学, P60 (1981-10)
- 5) 中川勤, 高分子, 23 230 (1974)
- 6) 大沢文夫ら, 膜の機能, 共立出版(1977)
- 7) 渥美和彦ら, 医用高分子, 共立出版(1978)
- 8) 今西幸男, 現代化学, No.122 p46(1981-5)
- 9) 梅香家鎮, 高分子, 30 264 (1981)
- 10) 中島章夫, 高分子, 23 236 (1974)

- 11) CE. Reid, E. J. Breton, Jr., J. Appl. Polymer, Sci, 1 133 (1959)
- 12) S. Loeb, S. Sourirajon, Report No.60-60, Dept of Engineering, University of California, Los Angeles (1960)
- 13) 大坪修, 堀内孝, 高分子, 30 507 (1981)
- 14) W. J. Kolff, Ann. Int. Med., 62 608 (1965)
- 15) L. W. Henderson, Trans. Am. Soc. Artif. Int. organs, 12 216 (1967)
- 16) 堀内孝ら, 人工臓器, 9 (1) 45 (1980)
- 17) O.Ohtsubo, et all, Trans. Ann. Soc. Artif. Int. organs, 26 124 (1980)
- 18) 大坪修, 臨床医, 6 [7] 66 (1980)
- 19) 大岳望ら, 物質の単離と精製, 東京大学出版会 (1980)
- 20) H. K. Lonsdale. et all, J. App. Polymer, Sci, 9 1341 (1965)
- 21) Shlomo Rosenbach et all, J. Appl. Polymer, Sci, 11 2041 (1967)
- 22) 山下修蔵ら, 高分子論文集, 35 283 (1978)
- 23) M. Nagy. et all, Prog. Colloid & Polymer Sci, 60 138 (1976)
- 24) 松本昌一, 折原勝男, 「トリフェニルメタン系色素のアルカリ退色反応における数種の非イオン性高分子の共存効果」, 高分子論文集, 36 1-6 (1979)
- 25) 松本昌一, 折原勝男, 「エチレンービニルアルコール共重合体の $\gamma$ 線照射効果」, 繊維学会誌, 37 158-163 (1981)
- 26) 松本昌一, 折原勝男, 「トリフェニルメタン系色素のアルカリ退色反応におけるポリビニルピロリドン加速効果にあたる諸要因の影響」, 高分子論文集, 38 457-463 (1981)
- 27) 折原勝男, 樋口オニ, 松本昌一, 「二、三の化学反応に対する非イオン性高分子の添加効果」, 高分子論文集, 38 769-773 (1981)
- 28) 折原勝男, 松本昌一, 「p-ニトロフェニルエステルのアルカリ加水分解に対するポリビニルピロリドンの添加効果」, 高分子論文集, 38 775-780 (1981)
- 29) Katsuo ORIHARA (単著), "The effect of Poly (N-vinyl-2-pyrrolidonn-co-vinyl alcohol) upon The Fading Reaction of Crystal Violet in Alkaline Aqueous solution" Makromol. Chem., Rapid Commun. 3, 7-9 (1982)
- 30) 折原勝男, 小野寺恒義, 松本昌一, 「種々の水溶液系反応に対するポリビニルピロリドンの添加効果」, 高分子論文集, 39 141-147 (1982)
- 31) 折原勝男, 小野寺恒義, 松本昌一, 「2,4ジニトロフェニルハライドとアミノ化合物の水溶液系反応におけるポリビニルピロリドン添加効果」, 高分子論文集, 39 373-377 (1982)
- 32) 折原勝男, 「水溶液内化学反応における高分子疎水場の効果」, 博士論文、東北大学理第 709 号, (1982)
- 33) L. C. Cerney, T. E. Heliniak and J. F. Mciar, J. Polymer Sci., 44 539 (1960)
- 34) 折原勝男, 中里照彦, 松本昌一, 昭和56年度化学系7学協会連合東北地方大会講演予稿集, 67 (1981)

