

膜分離と拡散現象

— 工学部での研究の流れ —

鈴木 文 男

工学部物質工学科

Membrane Separation and Diffusion Phenomena

— A Flow of My Study in This Faculty —

Fumio SUZUKI

*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering,
Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa 992-8510, Japan*

(平成11年9月30日受理)

Abstract

A flow of my study in this faculty was summerized.

This program has been started by a heterogeneous saponification of PVAc to simplify the process of making of PVA fiber. A preliminary partial saponification of PVAc shows a excellent acceleration on the reaction rate in this system. To analyze the phenomenum, a diffusion of alkali ion and pervaporation technique, for examining of diffusion of reactants, were investigated experimentally. The pervaporation has related with my later work as follows;

1. It is found that one diffusant, in the case of existence of plural diffusants, is affected synergetically on the diffusivity by plasticizing of coexisting diffusant.
2. The cases of anomalous diffusant, like as case II, two stages and sigmoidal were examined on the systems of crystalline polymer solids and diffusants having considerable affinity.
3. The permeselective and pore size controlled inorganic membrane were prepared using the sol-gel technique and the forming of composites of the inorganic/organic substances or polymer. The materials was used as the catalyst for hydrogen isomerization.
4. The membrane reactor which has both catalysis and separability is examined in now to try a shift of equilibrium.

1. はじめに

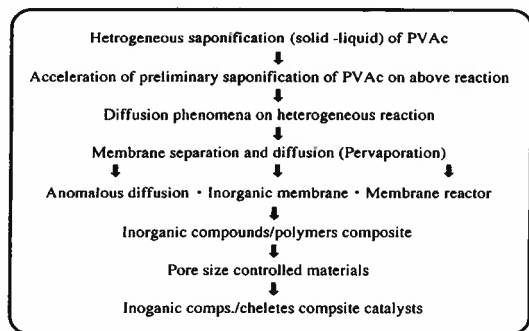
化学プロセスの中心は反応にあることは言うまでもないが、プロセスの設備、エネルギーあるいは敷地の大部分は、原料および生成物の分離に使われていることが多い。第2次オイルショックを契機として、分離プロセスの省力化が大きな課題となり、膜分離をプロセスとして用いることが種々の分野で検討され逆浸透法あるいは気体分離のためのプリズムセパレーター等が実用化されるに至ってきた。この膜分離の機構の焦点は、膜に対する拡散と溶解現象で、言うまでもなく速度論と平衡論が密接に絡んでいる。

著者は、膜分離の中でも当時未開拓の分野で、浸透圧の影響が無く、そのため全濃度範囲に亘ってプロセスを組むことが可能で、分離効率がよいと思われる、浸透気化法（Pervaporation）をあるきっかけから研究の対象とした。

このプロセスの機構を、3成分系の拡散、吸収からの検討を行い、その後、この仕事をきっかけに、研究対象がどのように変化していったかについて述べてみる。

2. 研究の流れ

上に示した研究の流れについて、フローシートを描くと、



Scheme 1 Flw of this work

Scheme 1の様になる。

これらについて、以下にこれまでに報告してきたことについて、逐次のべていく。

3. 結果と考察

3.1 エチレンーポリ酢酸ビニル共重合体の不均一けん化反応

ポリビニルアルコール（PVA）はモノマーが存在しない。合成されても、瞬間的にアセトアルデヒドに変化するのでは無いかと言われているが、イギリスにモノマー合成のその特許が存在していたと言われており、間違いに気が付いたが、特許の取り下げが間に合わなかったらしい。このようなことで、ポリ酢酸ビニル（PVAc）の高分子けん化反応によって作られ、ビニロンの原料とされている。このビニロン繊維の製造におけるPVAの合成プロセスは、

PVAc→溶解→反応→沈殿→精製→再溶解→紡糸

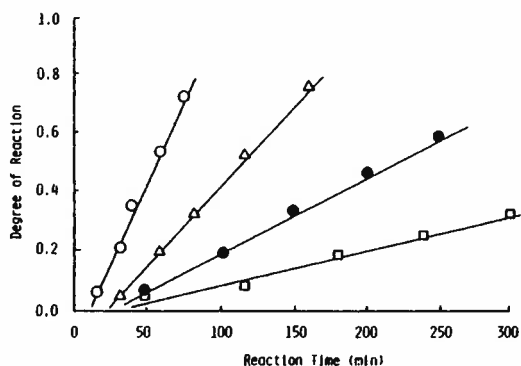


Fig. 1 Rates of reaction of EVAc membrane in heterogeneous system.

Bath composition (mol) $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{NaOH} = 20 : 72 : 8$. Reaction temp.

(□) : 30, (●) : 35, (△) : 40, (○) : 45°C

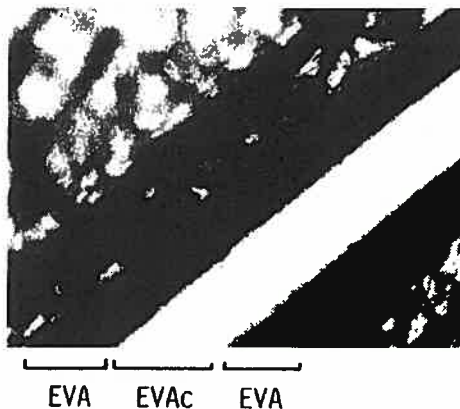


Fig. 2 Cross sectional layer of reacted and unreacted parts. Bath composition (mol) $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{NaOH} = 20 : 72 : 8$. Reaction temp. : 35°C

の過程で行われており、特に、反応時における沈殿の精製と、装置等への付着が問題で、パイプにまで、かくはん機を取り付けての作業まで、検討されていると言われていた。これについて、もし不均一で反応を行えば、

PVAc→溶解→紡糸→反応→精製

の様なプロセスの簡易化がなされ、また、沈殿物の処理の複雑さからも解放される。このようなことで、PVAcのけん化反応を行ったが、本論文では、より取り扱いの容易なエチレン－PAVc共重合体(EVAc)の不均一けん化反応を試みた。Figs.1, 2 および3にはそれぞれ反応速度、反応進行時の断面観察写真(水酸基とを優先的に染色するローダミン6Gを用いた) およびそれから得られた反応層の厚さの変化について示した¹⁾。

この反応の進行状態は特異であり、通常の拡散律速の場合と大きく異なっている。反応が最後まで直線的に進行し、反応層と未反応層の境界が非常にシャープであること。さらに、反応速度の温度変化から求めた活性化エネルギーは約110KJ/molをしめし、拡散律速の場合の約4倍で、明らかに反応律速を思わせる大きさであった。これらのことから、界面でのアルカリ触媒のアセチル基への吸着とそれに伴う脱アセチル反応が律速と考えた。ちなみに、

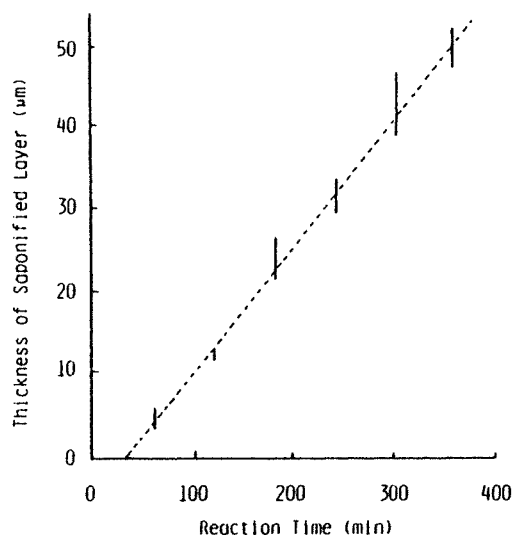


Fig. 3 Rate of advanced moving boundary reacted. Bath composition (mol) CH_3OH ; H_2 : NaOH = 20 : 72 : 8. Reaction temp. : 35°C ... : obtained from Fig. 1

Table 1 Transport of alkali ion into EVAc (with saponification reaction) and EVA membrane at 35°C

No.	Membrane	Membrane Thickness (μm)	Time required to Transport (min)	Rate of Transport ($\mu\text{m}/\text{min}$)
1	EVAc	148	919	0.16
2	EVA	158	0.83	190.4

cf. Rate of advance of boundary front obtained from Fig. 7 is $0.15 \mu\text{m}/\text{min}$.

Table 2 Influence of vinyl acetate group content in polymer on the heterogeneous (re) saponification reaction rate constant and the acceleration effect of preliminary saponification.

Vinyl acetate Content (mol/mol)	k_0 (min^{-1})	k_{25} (min^{-1})	k_{25}/k_0
1.00 (PVAc)	0.0038	0.213	56
0.63 (EVAc)	0.0012	0.046	38.4
0.40 (EVAc)	0.0006	0.011	18.3

Remark: Lower subscripts in k show the degree of preliminary saponification.

EVAcとそれをけん化したエチレン－ポリビニルアルコール共重合体(EVA)による、アルカリイオンの膜透加速度を測定した結果をTable 1に示した。EVAにおいて1,000倍以上の早さを示しており、上記の推論に大きな誤りがないことを支持した。

3.2 部分予備けん化EVAcの再けん化反応

前節で述べた事を確認し、さらに応用して、反応速度の増大を試みた。すなわち、EVAcの予備部分けん化を用い、アルカリ触媒の吸着を容易にし、けん化反応速度の測定を行った²⁾。結果をTable 2に示す。この結果から明らかなように、あらかじめ部分けん化した試料を用いた場合には、著しい反応に著しい加速効果が認められ、これまで述べた推論を支持した結果となった。反応構造的にはAlfreyら³⁾が提唱しているCasell異常拡散によって旨く説明される。つまり既反応層における、アルカリイオンの拡散が著しく早く、外浴と平衡状態にあり、未反応層との界面でのアルカリ触媒の吸着とそれに伴う反応が律速となっていることと推定された。

3.3 反応を伴った拡散現象

この系の反応試薬は触媒とともに、水およびエタノールが用いられている。ここでアルカリ以外の試薬の移動について下記のような考察を試みた⁴⁾。

これまでのべてきたように、この反応における反応界面は、一般の拡散律速の場合のように分布を持たずに、シャープな界面を持つことが分かった。

一般に、ラミネート積層膜の全透過係数 (P) は膜を形成するそれぞれの成分の透過係数を P_1 , P_2 , $P_3 \dots$ とし、それぞれの厚さを l_1 , l_2 , $l_3 \dots$ とした時、

$$\frac{l}{P} = \frac{l_1}{P_1} + \frac{l_2}{P_2} + \frac{l_3}{P_3} + \dots + \frac{l_n}{P_n} \dots \dots \dots (1)$$

と表される。いま、各ラミネート層の厚さが反応によって時間とともに変化した時、膜構造の変化は、時間とともに

$$l_{VAc} = l - l(t) \dots \dots \dots (2)$$

$$l_{VA} = l(t) \dots \dots \dots (3)$$

であらわされる。ここに、 l は膜の厚さで添え字の VAc および VA はそれぞれ未反応および反応部分を表す。したがって、ペネトランスの全透過速度 (F) は

$$\frac{1}{F} = \frac{l_{VA}}{R_{VA}} + \frac{l_{VAc}}{P_{VAc}} \dots \dots \dots (4)$$

$$\frac{1}{F} = \frac{l(t)}{R_{VA}} + \frac{l - l(t)}{P_{VAc}} = l(t) \left(\frac{1}{P_{VA}} - \frac{1}{P_{VAc}} \right) + \frac{1}{P_{VAc}} \dots \dots (5)$$

となる。また、前々節で述べたように、界面の移動はほぼ直線と見られるので、

$$\frac{1}{F} = k t \left(\frac{1}{P_{VA}} - \frac{1}{P_{VAc}} \right) + \frac{1}{P_{VAc}} \dots \dots \dots (6)$$

と表すことができる。eq.6 にしたがってプロットを行い、水およびアルコールを触媒のアルカリとともに透過試薬として、膜透過法によってそれぞれの成分の移動性を検討した。膜透過法としては、たまたま、オタワ大学の Huang 教授⁵⁾がおこなっていた片面に液体を、反対側は真空によって透過成分を脱着する方法を知ったのでこれを改良して用いた。結果を Fig.4 に示した。 t と $1/F$ との間に良い直線関係が認められた。あらかじめ反応界面の移動度 (Fig.3) が分かっているの、水およびエタノールの P_{VAc} と P_{VA} を求めることができる。結果を Table 3 に示した。明らかに水、エタノールともに P_{VA} の値が大き

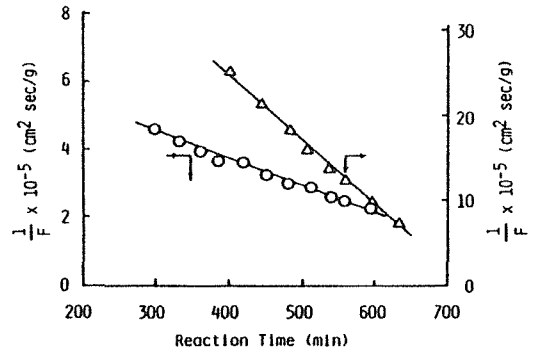


Fig. 4 Relationships of t and $1/F$ of H_2O (○) and CH_3OH (△) in pervaporation with heterogeneous reaction at $35^\circ C$.

Table 3 Permeability constants of H_2O and C_2H_5OH through cellulose and CTA layers in the course of saponification reaction of CTA membrane in heterogeneous system at $35^\circ C$

Layer	Permeability Constant ($g \cdot cm/cm^2 \cdot sec$)	
	H_2O	C_2H_5OH
Cellulose	2.4×10^{-7}	13.4×10^{-9}
CTA	0.3×10^{-7}	3.3×10^{-9}

Reaction bath composition; C_2H_5OH 25 wt %
 H_2O 75 wt %
 $NaOH$ 0.6 N

い。いま、界面の移動速度は $3.7 \times 10^{-7} cm/s$ であり、EVAc の密度を 0.9、平均の分子量 (基本単位) を 64.5 とすると Fig.3 から、 $2.5 \times 10^{-7} \times 0.9 / 64.5 = 4.8 \times 10^{-9} mol - VAc/cm^2 \cdot s$ の早さでアセチル基がけん化されていることになる。界面への水の供給速度は $2.4 \times 10^{-7} / 18 = 13.3 \times 10^{-9} cm \cdot mol/cm^2 \cdot s$ であり、 P_{VAc} に基づく水の損失 $0.3 \times 10^{-7} / 18 = 1.7 \times 10^{-9} cm \cdot mol/cm^2 \cdot s$ を考慮しても加水分解反応に対して EVA 層を通して、十分な水が供給されているものと考えてよい。

3.4 Pervaporation

前節において、Pervaporation の手法がこの解析に有効であることが分かったが、この時点においては、Pervaporation の名称はまだ一般に使われていないし、前述の Huang のみによってなされていた。その後、これに関する研究者が増えるに連れて、1907 年には既に Kalenberg⁶⁾ がそして 1917 年には

Kobers⁷⁾が同様の実験を行っており、後者によってPermeationとEvaporationの複合語としてPervaporationが提唱されていることが分かり、この言葉が一般語として用いられるようになったのは1970年代に入ってからのことである。さらに、「浸透気化法」の日本語が使われるようになったのは比較的最近で、1980年代の後半以降である。この方法は分離効率が高く、Fluxが大きく、そして何よりも他の液体分離法と違うところは、浸透圧の影響を受けないために0～100%間での全濃度範囲において分離可能であることにある。ただ、短所としては気化・凝縮を伴うために、熱力学的には蒸留と同じエネルギー損失を伴うことにある。

著者は一般の研究者と異なって、膜反応解析手段としての研究から、逆に膜分離に入って行ったことになる。

この分離についての仕事を行っている内に、混合液体の相互作用が膜拡散を支配しているのでは無いかと言う問題に遭遇した。

Pervaporationにおいては、膜透過のFluxを高め、さらに、分離を効率よくするために、混合液体の一方の成分は膜との間に親和性の大きい液体を用いるのが一般的である。このような場合、拡散係数は一次関数あるいは指数関数的に濃度に依存することが多く、特に、膜に対して親和性の大きな系の場合には指数関係で表されることが多い。

$$D(C) = D_0 \exp(\gamma C)$$

ここに、 D_0 は濃度ゼロにおける拡散係数を表し、 γ は可そ化定数(Plasticizing coefficient)と呼ばれ、拡散係数が濃度によっていかにプロモートされるかの指標となる。

著者は、まず、解析になるべく簡単な系として、無熱混合液体であるメタノールとエタノールの混合系について、非定常⁸⁾および定常状態⁹⁾における拡散について検討を行った。膜としては、種々な観点から、ポリγ-メチルグルタマートを主として使用した。

この膜に対する、混合液体の収着挙動をFig.5に示した。図から明らかな様に、両者ともに、濃度に関してほぼ直線関係を示している。成分(1)－成分(2)－高分子(3)の様な3成分系の無熱混合液体については、熱力学的には、

$$\ln \frac{v_1/v_2}{v'_1/v'_2} = (\chi_{13} - \chi_{23}) v'_3 \quad \dots \dots \dots (7)$$

で表されるが、両液体が、膜に対して同じ様な親和性を有する場合にはもっと簡単に、

$$\ln \frac{v_1/v_2}{v'_1/v'_2} = 0 \quad \dots \dots \dots (8)$$

で表され、これは濃度に関して、直線関係を示すことになる。なお、親和性に幾分差があるとして計算した結果を図中に点線で示した。解析には直線として十分である。なお、親和性に差がある場合には、図中に点線で示したようになる。

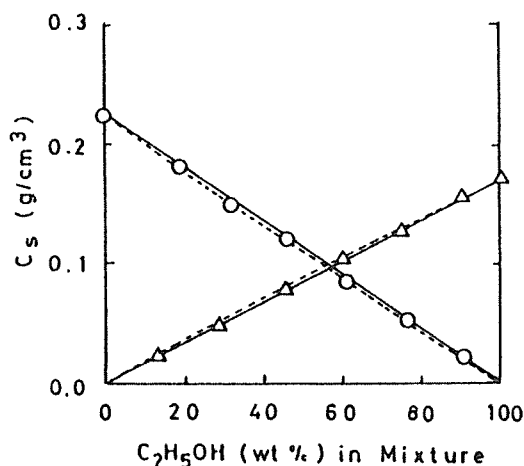


Fig. 5 Relationships of amounts sorbed in RMLG and composition of bath.
CH₃OH (○) and C₂H₅OH (△), ···: calculated by eq. (7)

両液体の微分型透過曲線をFigs.6および7に示した。親和性の大きいメタノールについては、濃度とともに原点方向に曲線は移動し、拡散係数が小さくなっている事がわかるが、エタノールの場合には濃度に関して、全く逆の異常性を示している。定常状態の1/2のFluxにおける、時間から拡散係数を求めて各濃度に対してプロットするとFig.8の様に、明らかにエタノールは濃度の減少とともに拡散係数が増大している。これらの曲線について、Mearsの方法によって $1/t$ と $\ln(t^{1/2}/F)$ のプロットの勾配から拡散係数を求め、また、Figs.6と7からタイムラグを著者による方法で得て、Frischらの式に従っ

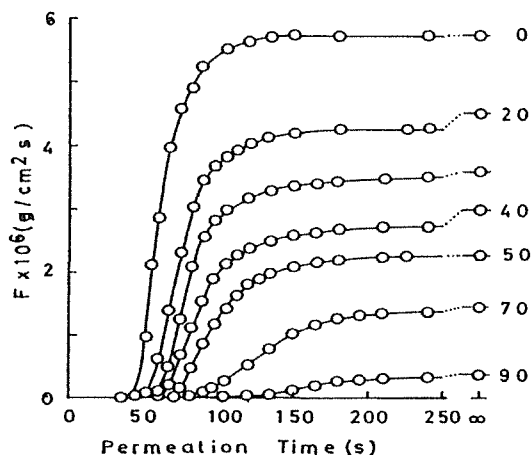


Fig. 6 Changes of permeation features of CH_3OH with time through PMLG membrane. Numbers are the conc. (wt%) of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in feeds

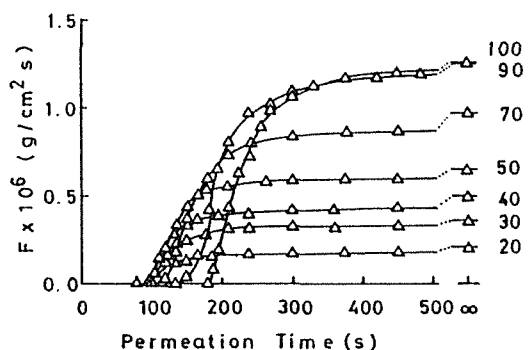


Fig. 7 Changes of permeation features of CH_3OH with time through PMLG membrane. Numbers are the conc. (wt%) of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in feeds.

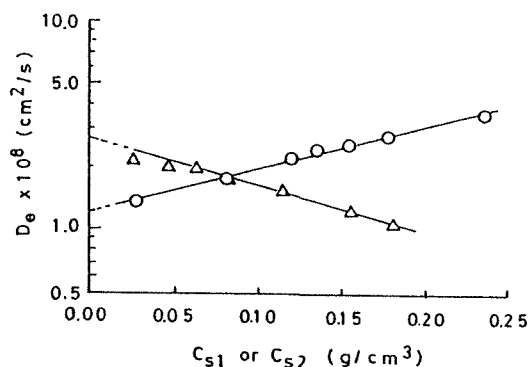


Fig. 8 Relationships of $\ln D_0$ and C_s of HO_3OH (O) and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Δ). D_0 are obtained from time lags.

Table 4 Plasticizing effect on apparent diffusion coefficients of CH_3OH and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in PMLG membrane obtained from Meares method

Liquid	γC	γ (cm^3/g)	C (g/cm^3)	C_s^* (g/cm^3)
CH_3OH	3.8	10.7	0.355	0.233
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2.4	8.2	0.293	0.177

* Obtained from Fig. 4.

て、試行錯誤を繰り返しながら、 γC を求めた。それらを使って、Table 4の値を得た。表から明らかなように、可ぞ化定数 (γ) は負の値を示すことは無く、得られた収着量 C も実験と計算はある程度一致していると見て良い。個々の曲線から得られた γ は負の値を示すことはなく、正常であり混合によって異常性が現れることは明らかである。この結果を基にして、両成分が混合されたときに、それぞれの可ぞ化効果が加法的に相乗効果を示すものとする、それぞれの拡散係数は

$$D_{d1}(Cs1) = D_1^0 \exp(\gamma_{d1}Cs1 + \gamma_{d1}Cs2) \dots (9)$$

および

$$D_{d2}(Cs2) = D_2^0 \exp(\gamma_{d2}Cs1 + \gamma_{d2}Cs2) \dots (10)$$

で表される。Fig.5のそれぞれの勾配を $-k_1$ および k_2 として、メタノール単独の収着量を C_{s1}^p とすると、メタノール (1) およびエタノール (2) の収着量は

$$C_{s1} = C_{s1}^p - \frac{k_1}{k_2} C_{s2} \dots (11)$$

および

$$C_{s2} = \frac{k_1}{k_2} (C_{s1}^p - C_{s1}) \dots (12)$$

で表される。これらを膜内濃度について積分し、 $F = DC/l$ であることを考えると、Fluxと拡散係数が

$$F_i = \frac{1}{l} \int_0^{Cs_i} D_i(Cs_i) d(Cs_i) \dots (13)$$

の関係にあることを勘定すると、メタノールおよびエタノールに対して、

$$F_{d1} = \frac{D_1^0}{l} \int_0^{Cs1} \exp\left\{\left(\gamma_{d1} - \gamma_{d2} \frac{k_1}{k_2}\right) Cs_1 + \gamma_{d2} \frac{k_2}{k_1} Cs_1^p\right\} d(Cs_1) \\ = \frac{D_1^0}{l \left(\gamma_{d1} - \gamma_{d2} \frac{k_1}{k_2}\right)} \exp\left(\gamma_{d2} \frac{k_1}{k_2} Cs_1^p\right) \left[\exp\left(\left(\gamma_{d1} - \gamma_{d2} \frac{k_2}{k_1}\right) Cs_1\right) - 1\right] \dots (14)$$

および

$$F_{d2} = \frac{D_2^0}{\int_0^{C_{s2}}} \exp \left\{ \left(\gamma_{d2} - \gamma_{d1} \frac{k_1}{k_2} \right) C_{s2} + \gamma_{d1} C_{s1}^P \right\} d(C_{s2})$$

$$= \frac{D_2^0}{\int_0^{C_{s2}}} \frac{\exp(\gamma_{d1} C_{s1}^P) [\exp \{ (\gamma_{d2} - \gamma_{d1} \frac{k_1}{k_2}) C_{s2} \} - 1]}{(\gamma_{d2} - \gamma_{d1} \frac{k_1}{k_2})} \dots (15)$$

で表される。

これにしたがって、相対濃度における相対流束を求めた結果をメタノールおよびエタノールについてそれぞれFig.9および10に示した。 F_i は相乗効果を考えない計算で、 F_d は考慮した結果である。明らかに、実験値は F_d を満足している。特にエタノールに関し

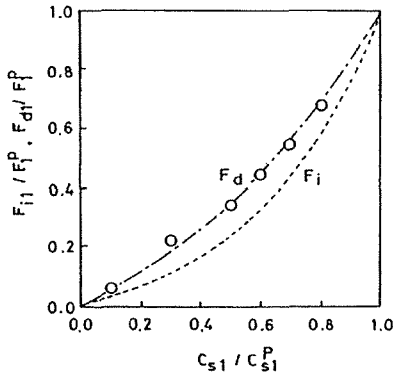


Fig. 9 Comparison of experimental and calculated permeation rates of CH_3OH (F_{11}/F_{11}^P) and (F_{d1}/F_{11}^P). \dots : F_{d1} and F_{i1} are calculated by eqs. (13) and (14) respectively, as $\gamma_{d1}=10.7$ and $\gamma_{d2}=8.2$

てはその差が顕著にでている。このことから、混合成分の透過に関しては一つの成分は他の成分の可そ化効果影響を受けていることが明らかである。

上記の非定常拡散においては、濃度依存性がある場合には、タイムラグ法は必ずしも正確でない。そこで、定常状態における透過係数と平衡収着量とを用いて定常状態法によって拡散係数を求め、評価の確認を行った。結果をFig.11に示した。この切片と勾配の値をTable 5に示した。拡散における可そ化効果に相乗効果がある場合には拡散係数は

$$D_{01}(C_{s1}) = D_1^0 \exp \left(\gamma_{d1} C_{s1} + \gamma_{d2} C_{s2} \right)$$

$$= D_1^0 \exp \left\{ \left(\gamma_{d1} - \gamma_{d2} \frac{k_1}{k_2} \right) C_{s1} + \gamma_{d2} \frac{k_1}{k_2} C_{s1}^P \right\} \dots (16)$$

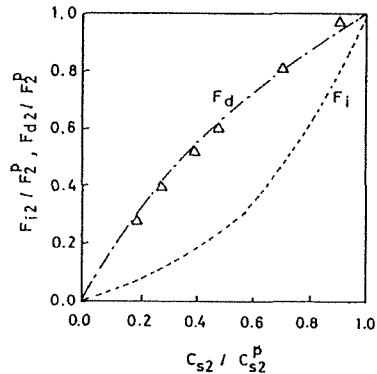


Fig. 10 Comparison of experimental and calculated permeation rates of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (F_{12}/F_{12}^P) and (F_{d2}/F_{12}^P). \dots : F_{d2} and F_{i2} are calculated by eqs. (13) and (14) respectively, as $\gamma_{d1}=10.7$ and $\gamma_{d2}=8.2$

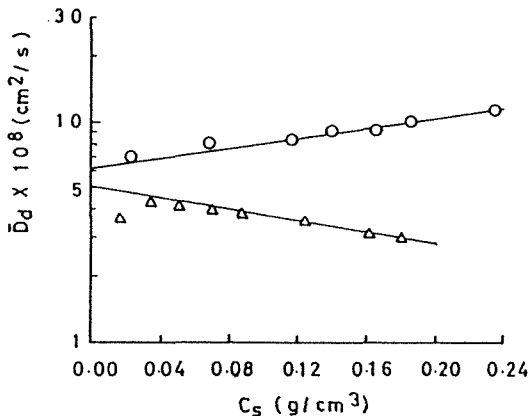


Fig. 11 Relationships of $\ln \bar{D}_d$ and C_s from mixture of CH_3OH (O) and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Δ).

Table 5 Values of interception (D_1) and slope of $\ln D$ and C_s plots in Fig.6

Liquid	$D^1 \times 10^8$ (cm^2/s)	Slope (cm^3/g)	
		Exp.	Calc.*
CH_3OH	6.1	2.8	2.3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	5.3	- 3.3	- 3.1

* Calculated by $\{ \gamma_{d1} - \gamma_{d2} \cdot k_2/k_1 \}$ in eq. (12) and $\{ \gamma_{d2} - \gamma_{d1} \cdot k_1/k_2 \}$ in eq. (13) to CH_3OH and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, respectively, as $\gamma_{d1} = 6.5$, $\gamma_{d2} = 5.5$, $k_1 = 0.233$ and $k_2 = 0.177$.

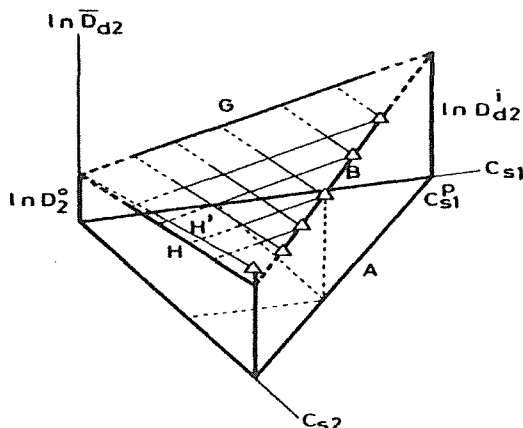


Fig. 12 Curves schematically illustrated of concentration dependence of diffusion coefficient for C_2H_5OH in the system of $CH_3OH-C_2OH-PMLG$. (A) : obtained from eq. (11), (B) : from eq. (17), (G) : $\ln D_0^0 + \gamma_{d1} C_{s1}$ and (H) : $D_0^0 + \gamma_{d2} C_{s2}$ (Δ) : experiment.

および

$$D_{d2}(C_{s2}) = D_2^0 \exp(\gamma_{d1} C_{s1} + \gamma_{d2} C_{s2})$$

$$= D_2^0 \exp\left\{\left(\gamma_{d1} - \gamma_{d1} \frac{k_1}{k_2}\right) C_{s1} + \gamma_{d1} C_{s1}^p\right\} \dots \dots \dots (17)$$

で表されるはずである。その場合、Fig.11の勾配はメタノールおよびエタノールに対してそれぞれ、 $(\gamma_{d1} - \gamma_{d2} \cdot k_2/k_1)$ および $(\gamma_{d2} - \gamma_{d1} \cdot k_1/k_2)$ で与えられ、後者の値 (eq.17の指数項中の第1項目) が負を示すために、Fig.11が負の勾配を示したことになる。非定常の結果から $k_1=0.233$ および $k_2=0.177$ を用い計算した結果をTable 5に示した。eqs. (15) および (16) の対数を取って整理し、それに基づいて作図した結果を空間座標にとって、Fig.12に示した。図中の曲線AはFig.5のそれぞれの勾配を纏めた関係を示しており、曲線Bはeq.16を表現するものである。したがって、 C_{s2} をゼロの外挿した値は $\ln D_{d2}$ であり、相互拡散係数を表す $\ln D_2$ よりも $\gamma_{d1} C_{s1}$ だけ大きい。曲線GとHの両曲線とも実験的には得られない値で、他の成分の収着量を一定にしたままで、当該成分の濃度を変えて測定した拡散係数を濃度ゼロに外挿して得られる曲線に相当する。曲線GおよびHは、それぞれ、 $\ln D_0^0 + \gamma_{d1} C_{s1}$ および $\ln D_0^0 + \gamma_{d2} C_{s2}$ を表している。これらは、共存する他成分の可溶化効果の影響を考慮して相互拡散係数

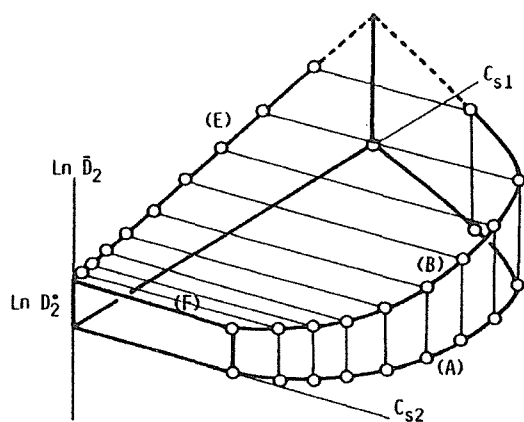


Fig. 13 Curves schematically illustrated of concentration dependence of diffusion coefficient for cyclohexane in the system of benzene-cyclohexane-PMLG. (A) : $C_{s1} \sim C_{s2}$, (B) : $\ln D_0^0 \sim C_{s2}$, (E) : $\ln D_0^0 \sim C_{s1}$, and (F) : $D_0^0 + \gamma_{d2} C_{s2}$ from pure vapor.

を考えないとならないことを示している。同様のことが膜に対して全く親和性の異なる系例えば、ベンゼン-シクロヘキサン¹⁰⁾ の場合については、結果のみをFig.13にやはり空間座標で示した。また、水-アルコールのような熱力学的には異常の系については非定常の場合は一見反対の結果に見られたが、定常系で詳しく観察すると、やはり同様な傾向で説明できた¹¹⁾。さらに、以上の系の場合には、水選択透過性の系であったが、シリコン膜を用いた場合には、エタノールが選択的に透過される。この系についても以上のような取り扱いとともに、活量と結びつけて理論解析を用い、同様な機構にあることを見いだした。なおこの系の場合には、拡散系統の濃度依存性は一次関数として表された¹²⁾。

3.5 異常拡散系

前節で述べたように、拡散現象は必ずしも単純でないことが分かった。特に、拡散分子が膜と親和性が高い場合、あるいは、特に、膜素材がガラス状態の時には異常拡散現象が見られることは、既にいろいろな系について検討がなされてきている。例えば、2段階形¹³⁾、シグモイド形¹⁴⁾、Case II型¹⁵⁾そしてSuper Case II型¹⁶⁾などが知られている。本大学の高橋直通名誉教授は重水素交換反応を用いたポリマーの微細構造について平衡論的実験を検討してきていた

が¹⁷⁾、著者はたまたま、高分子固体中の微結晶のあるいはTextureの弛緩等が収着分子によって行われる際の拡散現象（速度論的）に興味を持ち、試料として、ナイロン－4を用いた場合の実験について検討を試みた¹⁸⁾。

ナイロン－4の水に対する換算収着曲線をFig.14に示したが、明らかに、非Fick型であり、その中でもシグモイドの形態であった。Longらは2段階型およびシグモイド型の収着拡散挙動を単独式で表すために、表面濃度の時間依存性を考慮している¹⁹⁾。

$$C = C_0 + (C_{eq} - C_0) 1 - [\exp(-\beta t)] \dots (18)$$

ここに、 C_0 , C_{eq} はそれぞれ時間0および平衡時における収着量を表し、 β は分子鎖の緩和に関する定数である。(18)式をTaylor展開して、初期時間のみをとると、

$$C = C_0 + Kt \dots (19)$$

式になる。

ここに、 $K = \beta (C_{eq} - C_0)$ である。

Texture等の表面濃度の時間 (t) 係数を測定するのに、重水素交換反応について、ある特殊な方法を考へて、Accesibilityの時間依存から、Fig.15の結果を得て、これから C_0 と K を求めた。また、最終のAccesibilityの値から、 C_{eq} を求め、これらから、 β を得た。

Fickの拡散第2法則に対してラプラス変化を行い、初期条件および (19) 式を境界条件として特殊解を求めると、

$$C = \frac{D^{1/2} C_0}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \left\{ 1 + \frac{2K}{3C_0} t^{3/2} \right\} + \frac{C_0 (Dt)^{1/2}}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{n \ell}{(Dt)^{1/2}} + \frac{2K}{3} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{1}{16 t^{3/2}} \operatorname{erfc} \frac{3}{D t^{1/2}} \dots (20)$$

になる。初期時間に対して (20) 式の第1項のみを適用して、プロットすると、Fig.16の様になり、この曲線の勾配から拡散係数 D を求める事ができる。これらの結果を纏めると、 $C_0 = 0.125 \text{ g/g}$, $C_{eq} = 0.288 \text{ g/g}$, $K = 2.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $\beta = 1.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $D = 1.25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$ となった。Longらによると、(17) 式を境界条件として解析すると、

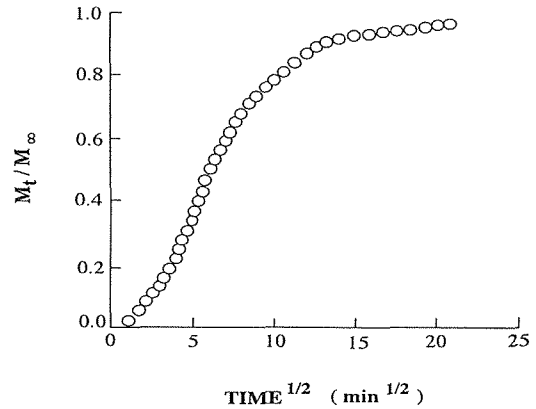


Fig. 14 Reduced sorption curve of water into nylon 4 membrane.

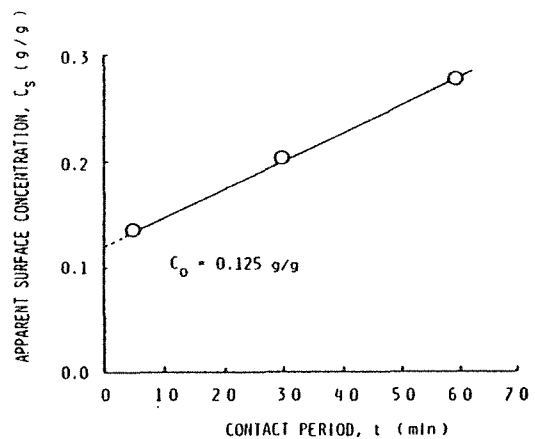


Fig. 15 Relationships of apparent surface concentration of water and contact period.

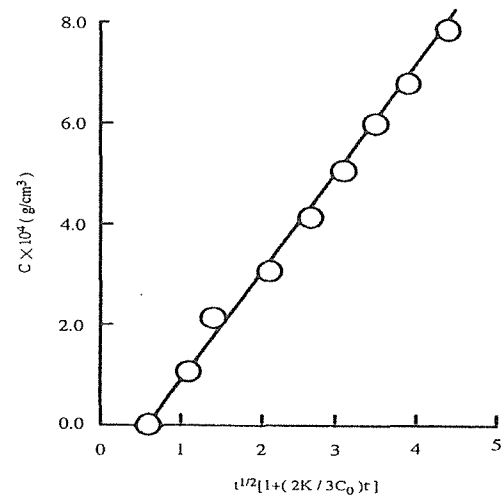


Fig. 16 Relationships of C and $t^{1/2} (1 + (2K/3C_0)t)$.

$$C = C_{eq} \cdot \frac{8C_0}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp \left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right]}{(2n+1)^2} + (C_{eq} - C_0) \exp(-\beta t) \left(\frac{D}{\beta l^2} \right)^{1/2} \tan \left(\frac{\beta l^2}{D} \right) - \frac{8(C_{eq} - C_0)}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp \left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right]}{(2n+1) [1 - (2n+1) \frac{D \pi^2}{4 \beta l^2}]} \quad (21)$$

のようになることが知られており、これは、Crank²⁰⁾の計算でも良く知られている結果になっている。

この式に、上記の各定数を代入し、膜の厚さとして、 $l=2 \times 10^{-2}$ および 3×10^{-4} cmを用いて、計算し、それぞれについて換算収着曲線を求めた結果をFig. 17に示した。興味あることに、膜厚によって、換算収着曲線の形態が異なり、膜厚の大きい方では、シグモイド型に（これは実験の結果をよく説明している）そして膜厚の小さい方（重水素交換反応に用いたもので、赤外線透過実験から求めたので、膜厚が小さい）では、2段階型収着曲線を示していることが分かる。後者は実験的に結果を得ることは現段階では不可能である。さらに、これらの結果を、収着における膜内拡散分布の点から検討するために、

$$\frac{C}{C_{eq}} = \frac{C_0}{C_{eq}} \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp \left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right] \cos \frac{(2n+1) \pi x}{2l} \right\} + \frac{(C_{eq} - C_0)}{C_{eq}} \left\{ 1 - \frac{\cos \omega \left(\frac{\beta}{D} \right)^{1/2}}{\cos L \left(\frac{\beta}{D} \right)^{1/2}} \right\} + \frac{16 \beta l^2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \exp \left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right]}{(2n+1) [4 \beta l^2 - D \pi^2 (2n+1)^2]} \quad (22)$$

より、それぞれについて分布曲線を求めた結果を、Fig.18に示した。この図から分かるように、厚膜の場合には、初期にFick型の拡散が進行し、第1段階として、極めて短時間の内に膜は水によって緩和され均一に収着される（恐らく、非晶部分への吸収）。その後、その部分から、Textureに対して水が供給され、種々の大きさのTextureを弛緩し、第2段階の拡散が進行する。非晶部分と弛緩されたTextureの部分の水分は、拡散が容易なために膜外の水との間に平衡が保たれ、見かけ上、均一な濃度分布を持って、時間とともに、弛緩部分が多くなり、濃度分布が高くなっていくものと考えられる。また、薄

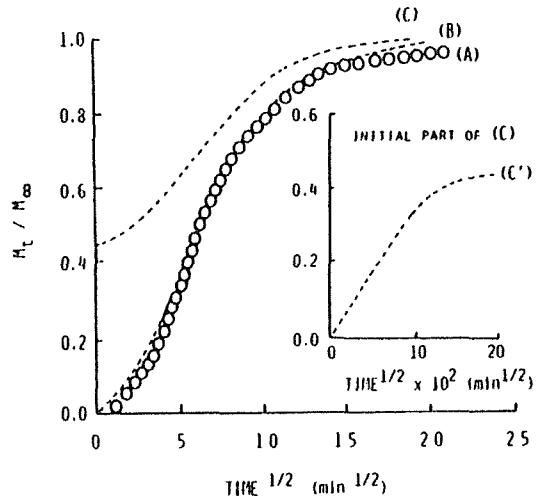


Fig. 17 Comparison of experimental and calculated sorption curve by Long's theory. Membrane thickness (B): 2×10^{-2} cm and (C): 3×10^{-4} cm. (C') shows initial part of (C)

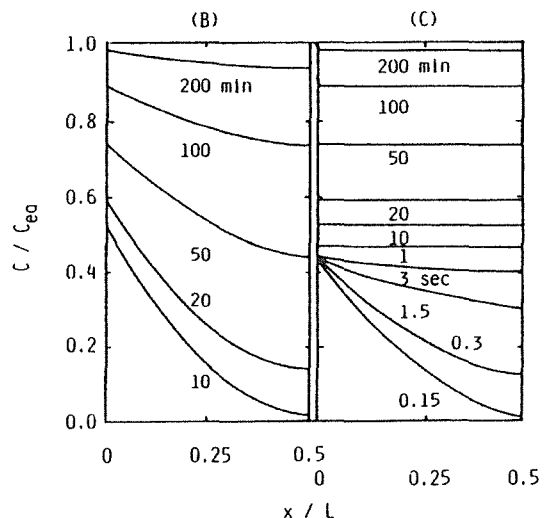


Fig. 18 Comparison distribution curves of water in nylon 4 with sorption time. Membrane thickness (B): 2×10^{-2} cm and (C): 3×10^{-4} cm.

膜の場合には、機構は厚膜と同じであるが、非晶部分への収着はより早く完了するために、この分布の時間内では観測されないものと思われる。ただし、Fig.17に見られるように、極めて初期には、Fick型の終着を経由していることは容易に想像される。

以上のように、結晶等のTextureを含む高分子に対する溶媒系の収着は2種類の律速段階の入れ替わ

りが起こって進行することが考えられた。なお、本起要に投稿中の他の論文においてもこのような事が観察されているが掲載の可否は不明なので詳細は省略する²¹⁾。

3.6 無機膜

分離膜の進展にしたがって、高温でも利用可能な、無機膜への興味が高まってきている。無機膜の場合には、ガラス状多孔質体を用い、吸着の溶解、緩和は全く関係ない機構で進行するので、当然の事ながら、Fickの拡散法則とは関係なく進行する。近年、ガラスの一作成法としてゾルゲル法が脚光を浴びている。通常のガラスの製法と比べて低温での溶液からのキャスト法によるために、エネルギーの消費が著しいこと、および耐熱性の小さい有機物質とのハイブリッド化が容易であること等がその大きな理由と考えられる。この方法により得られるガラスはシリスが主体であることはいうまでもないが、アルミナ、チタニア、ジルコニア、フェライト等のガラスが薄膜として得られている。

この中でアルミナはYoldas²²⁾によって最初に開発された。著者はこれに基づいて、分離膜としての機能を持ったアルミナ膜の生成を試みた²³⁾。得られたアルミナのDTA曲線をFig.19に示した。200～

500℃で構造水の脱水がおり、これはTGAの結果と一致する。500～700℃までの発熱は無定形アルミナから γ -型のアルミナ(Boehmite)形成と一致する。これらの結果から熱処理条件として、200, 400, 600, 800および1300℃の5種について検討した。なお1300℃以上の処理温度において試料は白濁する。この処理による非表面積の変化および細孔径分布の変化の結果をそれぞれTable 6およびFig. 20に示した。400℃以上の処理によって、構造水の脱水が起こり、2nm付近の細孔が増加する。600℃の処理によって分布はシャープになる。1300℃においては、比表面積が小さく、もはやこの方法(窒素吸着によるBET法)では測定不可能であった。

熱処理を施していない膜を用いて、永久気体および数種の細胞炭化水素をペネトランドとして透過実験を行った結果をFig.21に示した。永久気体の場合は、単純な表面拡散の為に分子量に順にしたがった透過を示したが、炭化水素に関しては、分子量の大きな分子ほど大きな透過係数(相対蒸気圧0.3に換算)を示した。はっきりした理由は分かっていないが、各分子の粘度との間に相関は見られ粘性流が支配的であることを示唆した。なお、n-ブタンを例にとると、熱処理によつては600～800℃の間に透過係数のピークがあり、表面積が最大の400℃に

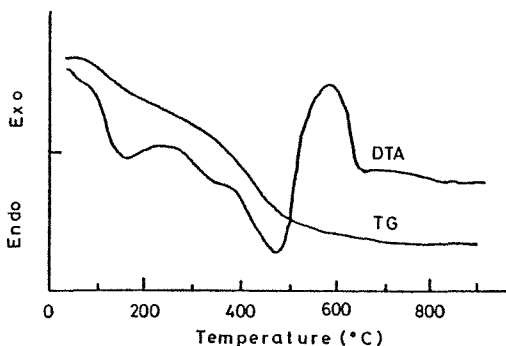


Fig. 19 DTA and TG curves of alumina prepared by sol-gel process.

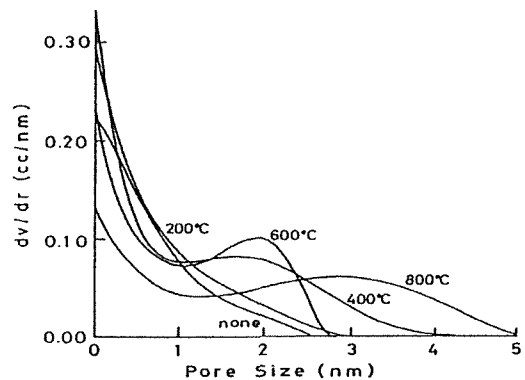


Fig. 20 Pore size distribution curves of alumina. Numbers denote the heating temp.

Table 6 Effect of heat-treatment on specific surface area

Temp. (°C)	none	200	400	600	800	1300
Area (m ² /g)	460	540	680	490	350	÷0

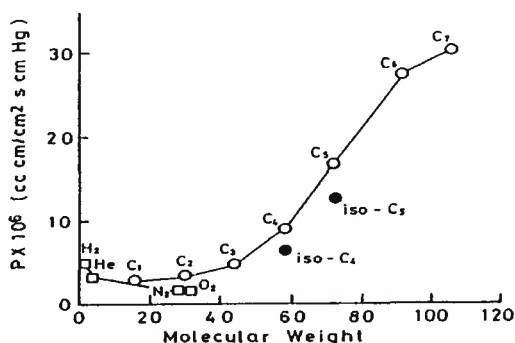


Fig. 21 Relationships of permeability coefficient and molecular weight of penetrant. C_i denotes aliphatic hydrocarbons.

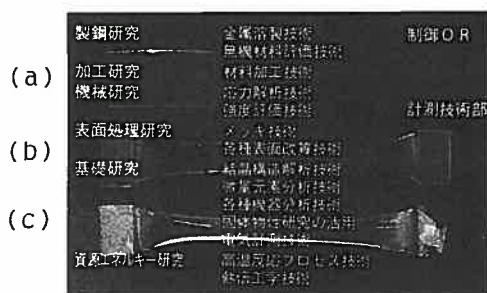


Fig. 22 Photograph of composite membranes obtained by sol/gel process. (a) : as-cast, (b) : as-draw and (c) calcination residue of as-draw membranes. PVA : alumina=1 : 1 (in wt)

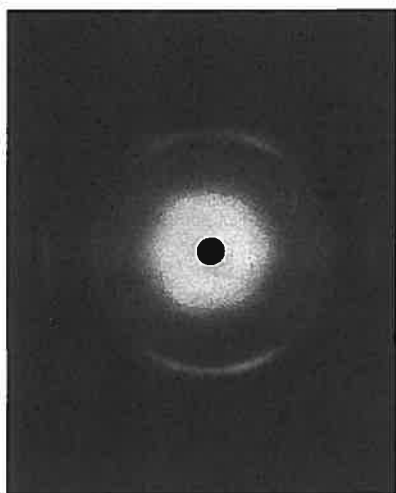


Fig. 23 X-ray diffraction pattern of calcination residue of as-draw composite membrane. PVA : alumina=1 : 1.

よる処理とは一致しないので、むしろ、 600°C を過ぎても細孔径が大きくなった時点でピークが見られたことからも、表面拡散に透過が支配されていないで、粘性流が支配的であることが納得される。

ゾルゲル法を用いた場合に、先に述べたように、ガラスと有機物との相容化が可能である。著者は、アルミナ²⁴⁾あるいはシリカ²⁵⁾とPVAとの相容性について検討を行った。キャスト法によって得られた複合膜はFig.22に示したように、透明性が非常に良く、フレキシブルでもある。この膜を熱水中で静かに延伸すると、複合体の延伸膜が得られた。それについて、PVA部分を燃焼しても透明な膜が得られている。X-線回折像をFig.23に示したが、明らかに、Boehmiteが配向した状態で得られていることが分かる。これらの結果から、このアルミナ/PVAの複合体は単純な複合ではなくハイブリッドに相当する結合体であることが予想された。

このような複合体はアルミナのみでなく、シリカにおいても観察された。特に、50/50の混合物においては、Fig.24に見られるように、X-線回折図の移動が起こっており、これは後に他の研究者によっても確認されている。燃焼残渣の比表面積はPVAの混合量が増えるとともに増加し、気体の透過係数も同じ結果を示した。結果をそれぞれ、Fig.25および26に示す。また、細孔径が 3.2nm であったことおよびPVAの結晶中の格子定数から、細孔形成時におけるシリカとPVAとの複合状態をFig.27に定性的に示した。この細孔中に約12個の格子が考えられることから、細孔中に20~30本のPVA鎖が入りうることになる。図に示したように、細孔径 3.2nm であり、窒素分子の吸着断面積は 0.17nm^2 が知られているので、 $\pi (3.2/2)^2 / 0.17 = 47$ 個の窒素分子が配列可能である。窒素分子の直径は 0.46nm として、 $3.2/0.46 \approx 7$ が直径中に配列することになる。したがって、直径に配列可能な吸着分子数は約 $7/2 = 3.5$ 個でBET式から別個に得られた吸着分子層数3.0とほぼ一致する。これらのことから考えても、複合体中のシリカとPVAの関係は妥当である。これらのことは、このような複合体を形成して、有機体を何らかの方法（燃焼、溶解等）で除去することによって、細孔径の制御が可能であり、無機膜による分離あるいは、触媒生成上有効な手段（触媒としてはメ

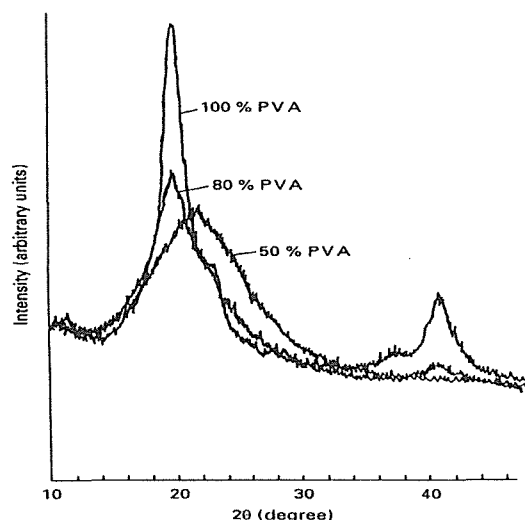


Fig. 24 X-ray diffraction curves of PVA and the composites with alumina.

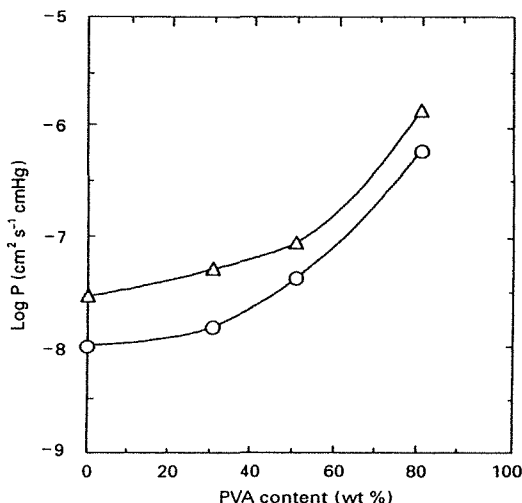


Fig. 26 Relationships of gas permeability(P)of calcination residues and the PVA content. (Δ): He and (○): H₂.

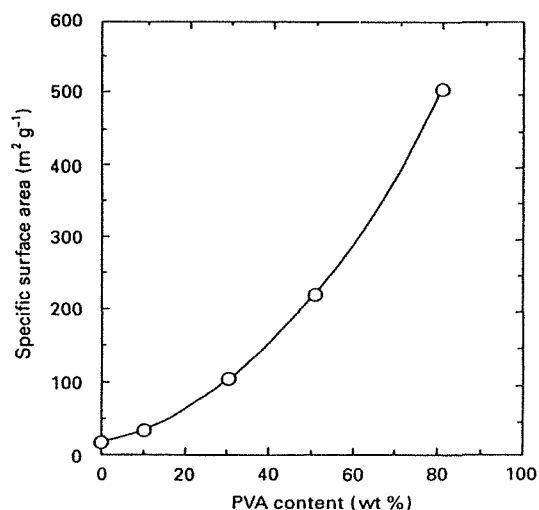


Fig. 25 Relationships of specific surface area of the calcination residues and PAV content.

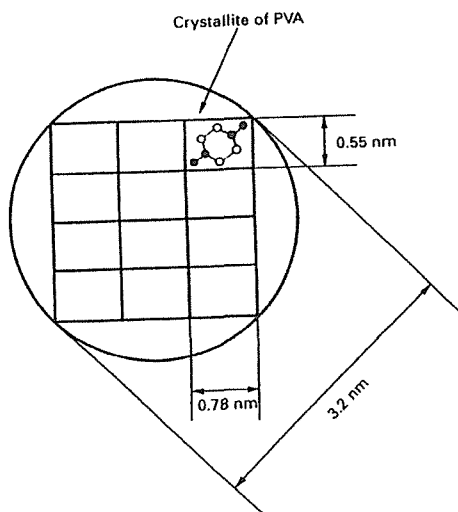


Fig. 27 Simplified model suggested for the mixture state of the silica and PVA in the composite.

ゾルが有効であるとされている)と成りうる事を示唆するものである。

各種の分子量を有するポリエチレングリコール(PEG)を複合して²⁶⁾、燃焼除去したシリカについて、その平均細孔径を飽和窒素吸着量と比表面積とから求めた結果をFig.28に示した。この結果から、平均細孔径の制御は可能であるが、予期に反して、PEGの分子量2,000位で鋭く変化し極小値を示した。これについては、分子量の小さいPEGの場合には

乾燥過程で、粘性流体中での移動が容易であるために、会合が起こりやすく、細孔径が大きくなる。分子量2,000程度はPEGは蒸発速度に比べて、移動性が小さいために、分散性が良く、平均細孔径が小さくなる。さらに、高分子量体においてはいわゆるエンタングルメントがおおきくなり、大きな場を形成するために、平均細孔径が再び上昇することによって説明される。

Table 7 Dependence of Specific Surface Area (S) on PVA Content in Original Composites

	PVA (wt%)			
	0	15	25	35
S_1 (m^2/g)	2	49	293	552
S_2 (m^2/g)	2	34	65	125

Note: S_1 , silica/ FeO_x (FeO_x content 5 wt%). S_2 , silica (without FeO_x).

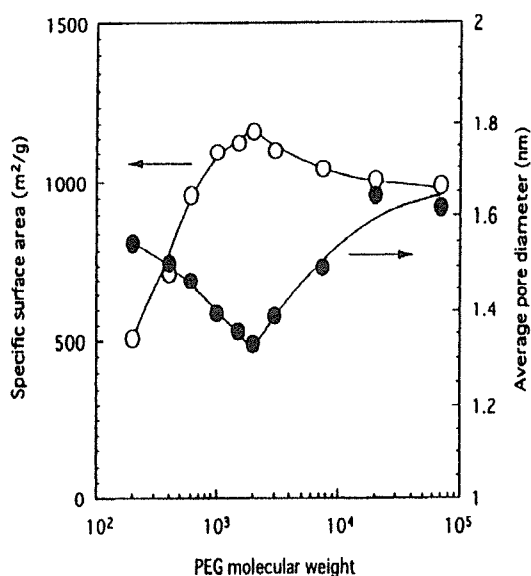


Fig. 28 Effect of PEG molecular weight upon specific surface area and average pore diameter of silica gel obtained by calcination (600°C, 1h) of silica/PEG (50/50wt%) composites.

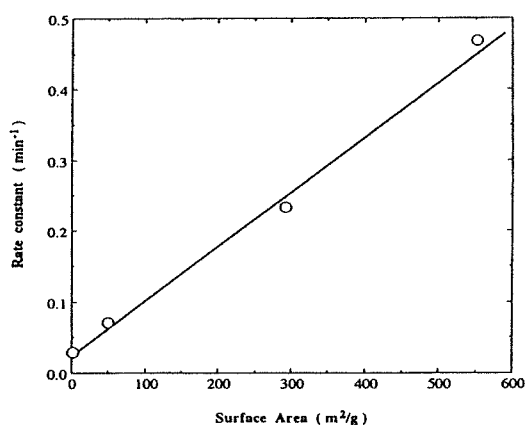


Fig. 29 Dependence of the rate of H_2 isomerization on the surface area of the catalyst (the case of silica is neglected).

3.7 触媒反応

以上に述べたように、ガラス/有機高分子複合体の中から、有機高分子を除去することによって、少なくとも、比表面積の異なった相当するからガラス体が得られる事が分かった。このようにして得たガラス体触媒の触媒能について、オルソ・パラ水素変換反応について検討を行った²⁷⁾。

触媒としては変換能を付与するために、フェライト/シリカ系を用い、比表面積の制御には数種の組織のPAVを混合し、燃焼除去した。これによって得られた触媒の比表面積の変化をTable 7に示した。さらに、この反応が一次対向反応で表されることを確認したので、それに基づいたプロットの勾配から反応速度定数を求め、得られた比表面積との対応について、Fig.29に示した。図から明らかなように、比表面積との相関が認められ、この反応は表面反応律速であることを示しており、25°Cの低温にもかかわらず、細孔内の拡散は関係ないことが分かる。また、アウレニウスプロットから得られた活性化エネルギー -2KJ/mol と負の値を示し、既に言われているようにこの反応には磁化率（温度に対して負の勾配）が関係していることが分かる。さらに、エタノールの脱水反応に関しても検討を行ったが²⁸⁾、ここでは省略する。

3.8 メンブランリアクター

膜透過と膜触媒を兼ねた素材を使うことによって、メンブランリアクターが可能となる。理想としてはFig.30に示したように、反応とともに生成物の一つ (C) が除去されれば、平衡移動がおり、最終的には目的生成物 (D) のみが流出することが可能である。勿論図中のCとDが入れ替わっても良い。このような試みが最近多く行われてきている。また、溶液を使うことが可能であれば、重合体の形成も不可能ではない。

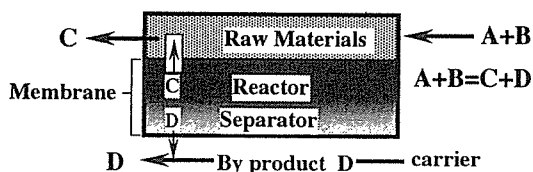


Fig. 30 Schematic illustration of membrane reactor.

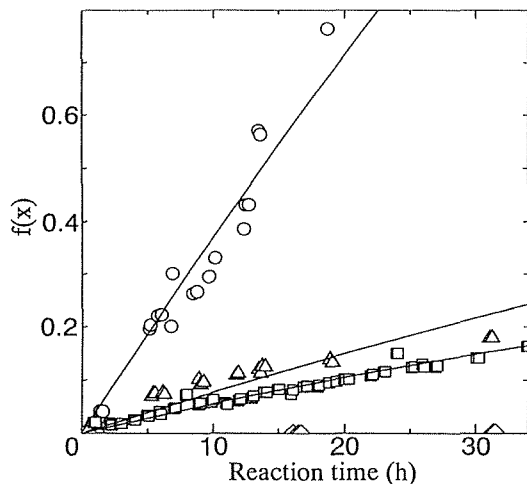


Fig. 31 Plots of reaction rate of esterification by cation exchange resin (H^+) as catalyst.

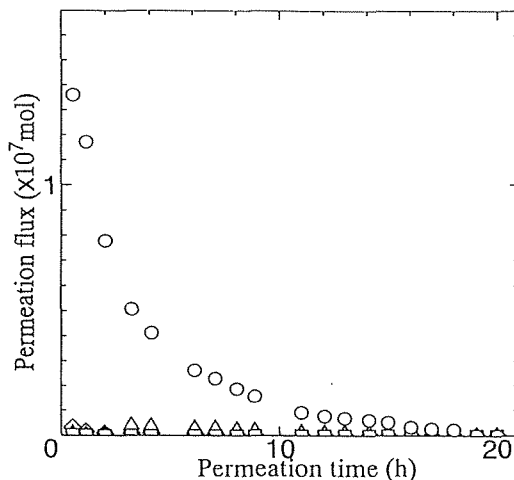


Fig. 32 Change of pervaporation curve with time by cation exchange resin (Na^+). (○) : water, (◇) : ethyl acetate, (□) : acetic acid, (△) ethanol.

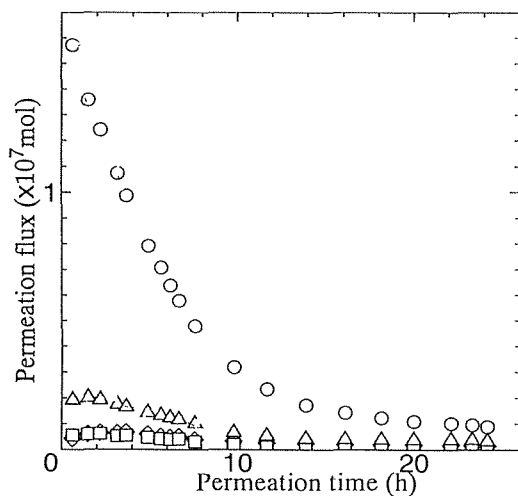


Fig. 33 Pervaporation of each kind of reagent through cation exchange resin (H^+). (○) : water, (◇) : ethyl acetate, (□) : acetic acid, (△) ethanol.

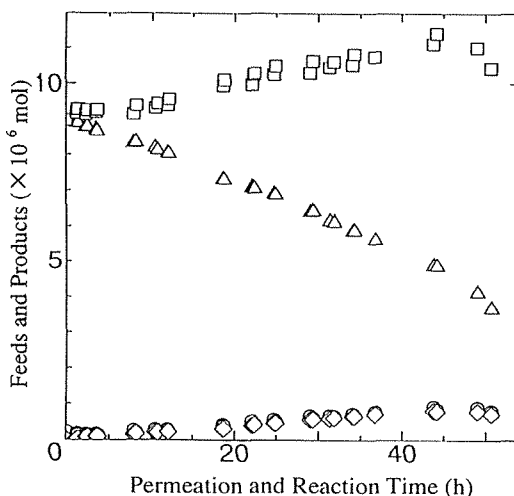


Fig. 34 Example of reaction by membrane reactor. (○) : water, (◇) : ethyl acetate, (□) : acetic acid, (△) ethanol.

この場合、膜としては、分離能が優れていること、触媒能が優れていること、場合によっては高温に耐えることなどが要求され、機能性の側鎖、ブレンド体あるいはラミネート体等が研究の対象となる。また、装置に関しても、種々の場合が考えられるが、著者が行ってきた、Pervaporation法は外浴の影響が無い特徴を持っている。

試みに、酢酸とエタノールによるエステル化反応について検討を試みた^{29, 30)}。生成物は水と酢酸エ

ステルであり、膜分離の原理から、分子径の小さい水を取りだす方法がリーズナブルであり、さらに、酸性触媒機能を有する高分子が望ましい。

そのような事で、カチオン交換膜を水素化して用いることを検討した。装置はPervaporation法を使う。

まず、HClを触媒として溶液反応を試みた。得られた平衡定数は3.6となり、良く知られた文献値と一致している。さらに、二次対向反応速度式

$$f(x) = [Xe / \{2a(a - Xe)\}] \ln \{Xe(a - 2Xe) + aXe\} / \{a(Xe - X)\} = kt \cdots (23)$$

によって、速度定数を求めた。ここに a は初期濃度、 X および Xe はそれぞれ時間 t および Xe はそれぞれ時間 t および平衡時における濃度を表す。

得られた結果は、正反応速度に対して $k=7.3 \times 10^{-1} \text{ (h}^{-1}\text{)}$ および逆反応速度に対して $k=1.5 \times 10^{-1} \text{ (h}^{-1}\text{)}$ であった。

さらに強酸性カチオン交換膜を投入して、反応速度定数を求めた結果 $k=1.0 \times 10^{-1} \text{ (h}^{-1}\text{)}$ および $k=2.1 \times 10^{-2} \text{ (h}^{-1}\text{)}$ の値を示した。プロットの例をFig.31に示した。溶液に対して約14%の大きさであり、膜内への拡散および触媒点と試薬との接触の確率が小さいことなどが影響しているものと考えられる。

ついで膜分離についての検討を行った。イオン交換膜として膜入手時は Na^+ の状態にあった。このまま、エタノール、酢酸、水および酢酸エチルについて透過実験を試みた結果をFig.32に示す。結果から分かるように、水のみを透過する理想的な状態を示している。水素化した膜についても検討を試みたが、Fig.33に示すようにエタノールおよび他の成分もいくぶん透過することが分かった。

この、水素化膜を用いて、メンブランリアクターについての実験を試みた。実験は原料としてエタノールと酢酸をを1:1で注入して、反応・透過を行ない、残存液を時間の分析した結果をFig.34に示した。液中に水と酢酸エチルが生成しているが、ほぼ同量で、水が優先的に透過された形跡は確認されなかった。また、エタノールは明らかに減少しているが同量の酢酸が反応していない、発揮性のエタノールが装置上の欠陥により何らかのリークをしたものと思われる。

時間的な余裕が無くこのままで実験を終了するが、今後、装置の改良とともに、イオン交換膜の液体との接触面のみを水素化し、気相面は Na^+ のまま、分離のみを行うように、プロトンとの反応による2層膜を形成する等の方法を用いて改良していければ良いものと考えている。無機膜が接触触媒作用を有するので、これらについても将来研究は進んでいくものと考えられる。

4. む す び

- 1) PVAcの固-液系不均一反応においては、反応機構はガラス状高分子に対する溶媒の拡散において提唱した、Case IIの機構と類似したもので、反応境界面でのアルカリ触媒の吸着とそれによるけん化反応が律速と考えられた。予備部分けん化することにより、この律速を早めることが出来た。
- 2) Pervaporation法を上記の反応に適用して、機構の解明を行うことが出来た。
- 3) さらに、Pervaporation法についての検討を行い、分離構造の解明に関して、一つの成分の可溶性化効果が他の成分の拡散に影響を及ぼしていることを突き止めた。
- 4) 結晶部分を有する高分子に対する、親和性の大きな分子の拡散において、異常拡散現象解析を行った。それによると、初期における、非晶部分への急速な拡散と、Textureの弛緩を伴った極めて遅い拡散の2つの段階が入れ替わる機構でよく説明することが出来た。
- 5) 高温あるいは耐薬品性の大きい事が期待される、無機膜をゾルーゲル法によって生成し、この分離膜としての性能について検討を行った。さらに、比表面積あるいは細孔径の制御の可能であることを見だし、触媒としての制御についての検討を行った。
- 6) メンブランリアクターについての検討を行ったが、ある程度までは可能である事を見いだしたが、最終的な結論までには至らなかったため、今後の期待にとどめた。

ポリ酢酸ビニルの不均一けん化反応に始まった実験が紆余曲折しながら、少なくとも、ゾルーゲル法にたどり着いて行った経過について反省を込めて述べてみた。

これらの仕事をする事に当たっては、最初に遭遇したガスクロマトグラフが全てを通して使われており、私でも原理が理解できて、改良できる装置だったことのみが理由のような気がする。これを発明したJames and Martinに敬意を表するものである。

5. お 礼

本論文の結びと退官するに当たって、長い間、ご

指導あるいはおつきあい頂いた方々に感謝します。

特に、本学では故佐々木一雄教授、高橋直通名誉教授および栗原脩教授に師事し、指導を受けた。また、学位に関してお世話いただいた、東京工業大学の飯島俊郎名誉教授には衷心からお礼申し上げます。学外においては東北大学の黒川洋一教授に研究テーマはもとより、Discussionや装置の手配まで種々とお世話になりました。海外においては、マックスプランク生物物理研究所の故W. Pusch教授、ヴァージニア工科大学のG. L. Wilkes教授そしてヘルシンキ工科大学のS. Liukkonen教授等には種々のご教示を戴いたことは忘れない思い出でもあります。また、同僚の工学部の諸先生、特に、研究室が一緒だった岩倉賢次教授、須藤新一現弘前大学教授、中根幸治現福井大学助手、小野里健二元技官、井上みよ子、伊藤恵子、鈴木恵美子技官ならびに東海林昌子元職員等多くの方々にお世話になりました。

また、卒業研究あるいは修士論文等で迷惑をかけたであろう卒研究生や院生、特に卒業後も種々の便宜を図ってくれた、特許庁船越巧子氏を代表としてお礼とお詫びを申し上げて結びの言葉とさせていただきます。有り難うございました。

最後に、勝手気ままに行動させてくれ、病におよんでは献身的に介護までしてくれた、妻・鈴木京子に心から感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 鈴木文男, 小野里健二, 野口実, 高橋直通, 繊維学会誌; 38 (1982) T2-8
- 2) 鈴木文男, 小野里健二, 高橋直通, 繊維学会誌; 38 (1982) T-77
- 3) T. Alfrey Jr. et al.; J. Polym. Sci., C-12 (1966) 249
- 4) 鈴木文男, 小野里健二, 高橋直通; 繊維学会誌; 38 (1982) T-96
- 5) R. Y. M. HUANG AND A. J. C. Lin; Appl. Polym. Sci., 12 (1968) 2615
- 6) L. Kahlenberg; J. Phys. Chem., 10 (1906) 141
- 7) P. A. Kober; J. Am. Chem. Soc., 39 (1917) 944
- 8) 鈴木文男, 小野里健二, 高橋直通; 高分子論文, 39 (1982) 415
- 9) 鈴木文男, 小野里健二, 三戸部邦男, 高橋直通; 高分子論文, 39 (1982) 423
- 10) F. Suzuki, and K. Onozato; J. Appl. Polym. Sci., 27 (1982) 4229
- 11) F. Suzuki, and K. Onozato; J. Appl. Polym. Sci., 28 (1982) 1949
- 12) F. Suzuki, K. Onozato and S. Kimura; Sen-i Gakkaishi, 52 (1996) t-153
- 13) F. A. Long and D. Richman; J. Am. Chem. Soc., 82 (1930) 513
- 14) J. Crank and G. S. Park; Trans. Faraday Soc., 56 (1960) 424
- 15) T. Alfrey Jr. et al.; J. Polym. Sci., C-12 (1966) 249
T. T. Wang and T. K. Kwei; Macromolecules 6 (1973) 919
- 16) C. H. M. Jacques H. B. Hopfenberg and V. Stannett; Polym. Sci. Tech., 6 (1974) 73
- 17) 高橋直通, 鈴木文男, 小野里健二; 高分子化学, 26 (1969) 352
高橋直通, 鈴木文男, 小野里健二; 高分子化学, 28 (1971) 380
N. Takhashi, F. Suzuki, K. Onozato and A. Maeda; Sen-i Gakkaishi, 36 (1996) T-189
- 18) F. Suzuki, K. Onozato and N. Takahashi; Sen-i Gakkaishi, 36 (1996) T-37
- 19) F. A. Long and D. Richman; J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 513
- 20) J. Crank; "The Mathematics of Diffusion" Oxford Univ. Press (1975)
- 21) F. Suzuki, K. Iwakura, K. Nakane and M. Inoue; Bulletin of Yamagata Univ (Engineering) to be published
- 22) B. E. Yoldas; Ceramic Bulletin, 54 (1975) 286
- 23) 鈴木文男, 小野里健二, 柳沼敦子, 黒川洋一; 高分子論文集, 43 (1986) 767
- 24) F. Suzuki, K. Onozato and Y. Kurokawa; J. Appl. Polym. Sci. 39 (1990) 371
- 25) F. Suzuki, K. Nakane and J.-S. Piao; J. Materials Sci., 31 (1996) 1335
- 26) Koji Nakane and F. Suzuki; Sen-i Gakkaishi, 52 (1996) 143
- 27) F. Suzuki, K. Iwakura, K. Kuroume and K. Onozato; J. Colloid and Interface Sci., 167

- (1994) 4242
- 28) 栗林照幸；山形大学修士学位論文（1992）
- 29) 鈴木文男，豊田夏樹，小野里健二；日化東北
地方大会講演要旨集，P156（1993）
- 30) 鈴木文男，高田功；日化東北地方大会講演要
旨集，3P34（1996）