
スルホキシドおよびスルホン基の化学的特性を生かした合成高分子膜素材による亜硫酸ガスの効率的分離・除去システムの開発

Efficient separation system of sulfur dioxide through synthetic polymer membrane modified with sulfoxide or sulfone function

代表研究者 長岡技術科学大学工学部教授 今井清和
Prof., Dept. of Materials Sci. and Tech., Technological Univ. of Nagaoka
Kiyokazu IMAI

協同研究者 長岡技術科学大学工学部助教授 塩見友雄
Assoc. Prof., Dept. of Materials Sci. and Tech., Technological Univ. of
Nagaoka
Tomoo SHIOMI

長岡技術科学大学工学部助手 手塚育志
Res. Assoc., Dept. of Materials Sci. and Tech., Technological Univ. of
Nagaoka
Yasuyuki TEZUKA

The Michael type addition reaction of poly(vinyl alcohol), PVA, and of cellulose with a series of vinyl sulfoxides, namely methyl vinyl sulfoxide, ethyl vinyl sulfoxide, *t*-butyl vinyl sulfoxide and phenyl vinyl sulfoxide was performed with NaOH as a catalyst to produce 2-(alkyl- or aryl sulfinyl)ethyl PVA and cellulose derivatives, respectively. PVA was also reacted with a series of vinyl sulfones in a similar manner to produce 2-(alkyl sulfonyl)ethyl PVA derivatives.

The permeability coefficients of sulfur dioxide, nitrogen and oxygen were measured through the obtained sulfoxide and sulfone modified polymer membranes to show the high permeability coefficient ratio, $P(\text{SO}_2)/P(\text{N}_2)$, or $P(\text{SO}_2)/P(\text{N}_2)$, of sulfur dioxide against nitrogen and oxygen.

With using the gas mixture consisting of sulfur dioxide and nitrogen, the high permselectivity of sulfur dioxide was achieved through sulfoxide modified PVA membranes.

研究目的

工業化の進展に伴う大気中の亜硫酸ガスの濃度の増加によって、欧米はもとより、アジア極東地域においても酸性雨の発生などに起因する、広域的な自然生態系への深刻な影響が懸念される事態となりつつある。したがって、その対策は緊要な社会的課題といえよう。現在、その方途としては、1) 燃料および2) 排煙からの脱流が行なわれているが、1) については、その適用範囲が液体燃料に限られ、また、現行の2)の方法では、燃焼廃ガスをバルクでアルカリ処理するため、規模の著しい大型化、高価格化が避けられず、大型燃焼プラン

ト下でのみ稼働しているにすぎない。また、固形副生物の処理も問題となるところである。

そこで相転移を伴わないため省エネルギー的であり、またモジュール化による設備の小型化、低価格化の容易な膜分離法による新技術が開発できれば、排煙脱硫システムの高効率化、中型、小型燃焼システムへの応用が可能となり、亜硫酸ガス発生源からの総量規制への技術的可能性を高めるものとしてその社会的意義は大きいといえよう。

膜分離技術の根幹は膜素材の設計であり、特に膜の化学構造が要求される機能に応じて合目的々に設計されねばならない。本研究では、亜硫酸ガ

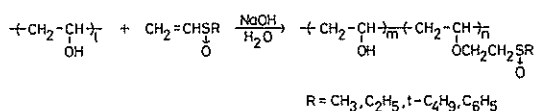
スがスルホキッドおよびスルホン化合物に対して著しく高い溶解性を示すこと^{1,2)}に着目し、これらの官能基を導入した合成高分子膜を設計、合成する。具体的には、膜素材として好適な高い機械的強度を有し、また高いガスバリアー性を有する高分子として知られるポリビニルアルコールおよびセルロースを基本素材として、我々が新たに開発したスルホキッド化、スルホン化高分子反応を行ない、これにより得られた高分子膜素材を用いて、亜硫酸ガスの効率的な濃縮・分離・除去システムを開発しようとするものである。

研究成果

1. スルホキッドおよびスルホン修飾高分子の合成

1.1 スルホキッド修飾ポリビニルアルコールの合成

ポリビニルアルコール (PVA) は、メチルビニルケトン、アクリルアミド、およびアクリロニト



Scheme

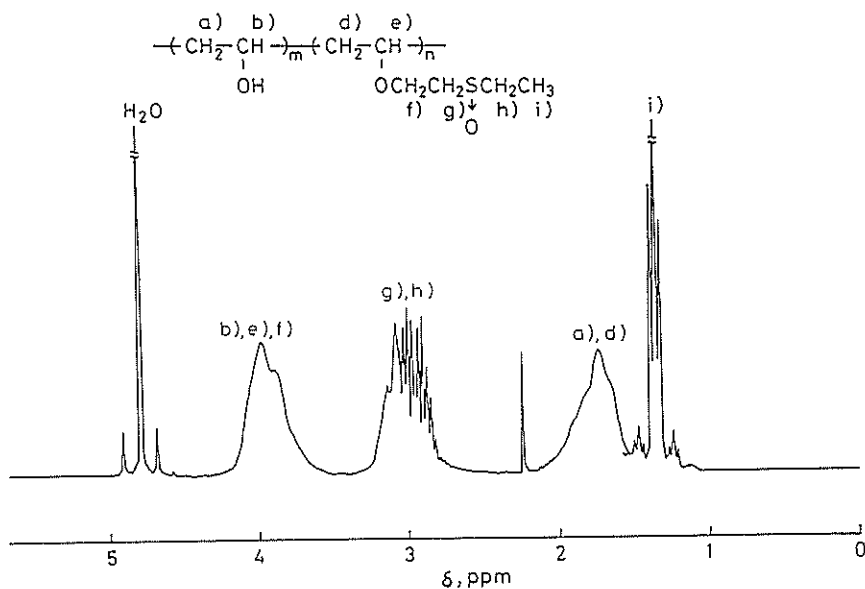


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum of EVSO-modified PVA in D₂O (sulfoxide cont. 51.0 mol%, 270 MHz).

リルなどの共役ビニル化合物とミカエル付加反応し、種々の PVA 系機能性ポリマーを与えることが知られている³⁾。そこで、水酸化ナトリウムを触媒とする PVA とビニルスルホキッドとのミカエル付加反応を試みたところ、スルホキッド基をもつ PVA 誘導体が生成することが認められた。メチルビニルスルホキッド (MVSO), エチルビニルスルホキッド (EVSO), および *t*-ブチルビニル

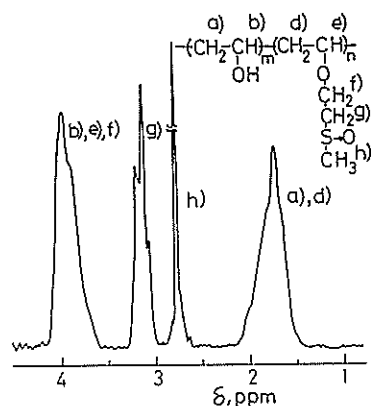


Fig. 1. ¹H-NMR spectrum of MVSO-modified PVA in D₂O (sulfoxide cont. 60.0 mol%, 270 MHz).

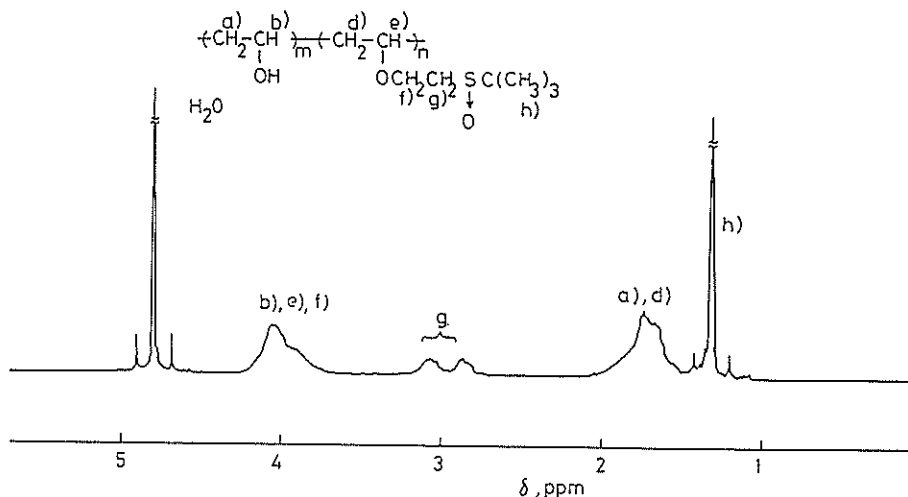


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of BVSO-modified PVA in D_2O (sulfoxide cont. 9.0 mol%, 270 MHz).

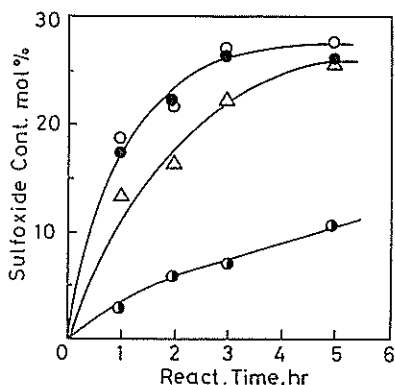


Fig. 4. Sulfoxide content of sulfoxide-modified PVA at various reaction times. (○) MVSO, (●) EVSO, (●) BVSO with PVA-117H, (△) MVSO with PVA-105, PVA 0.7 unit mol/l, RVSO 2.1 mol/l, NaOH 0.3 mol/l, 60°C .

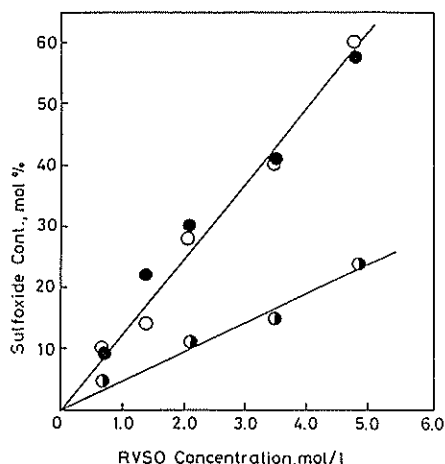


Fig. 5. Sulfoxide content of sulfoxide-modified PVA at various RVSO concentration. (○) MVSO, (●) EVSO, (●) BVSO, PVA 0.7 unit mol/l, NaOH 0.3 mol/l, 5 hrs, 60°C .

ルホキシド (BVSO) との付加生成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを Fig. 1~3 に示す。イソプロパノールと一連のアルキルビニルスルホキシドとの付加反応により、別に合成した低分子モデル化合物のスペクトルとの比較から、容易に各シグナルの同定を行なうことができる。また各シグナル強度比から、PVA に導入されたビニルスルホキシド由来のスルホキシド含量を求めることができる。この結果、スルホキシド含量を反応時間に対してプロットすると、Fig. 4 に示すように比較的低い値で飽和することが認められた。この段階で反応系

の NMR 分析を行なうと、初めに仕込んだビニルスルホキシドは完全に消費されていることが認められ、ビニルスルホキシドに対して溶媒の水が付加する反応が、競争して起こっていることを示している。そこで、スルホキシド含量の高い PVA 誘導体を合成するためには、過剰のビニルスルホキシドを反応系に加えることが必要になる。Fig. 5 に示すように、PVA に導入されるスルホキシド含量は、ビニルスルホキシドの仕込み量とも

Table 1. Solution viscosity of sulfoxide-modified poly(vinyl alcohol)s with various sulfoxide content.^{a)}

| CH ₃ ^{b)} | | C ₂ H ₅ ^{b)} | | t-C ₄ H ₉ ^{b)} | |
|-------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------|
| Sulfoxide cont. (mol%) | (ln η _r)/C (dl/g) | Sulfoxide cont. (mol%) | (ln η _r)/C (dl/g) | Sulfoxide cont. (mol%) | (ln η _r)/C (dl/g) |
| 0 | 0.87 | 0 | 0.87 | 0 | 0.87 |
| 10.2 | 0.82 | 10.0 | 0.74 | 7.1 | 0.72 |
| 14.1 | 0.82 | 22.0 | 0.72 | 14.5 | 0.59 |
| 27.7 | 0.84 | 30.0 | 0.72 | 26.1 | 0.44 |
| 40.0 | 0.82 | 40.9 | 0.79 | — | — |
| 60.0 | 0.84 | 58.3 | 0.75 | — | — |

^{a)} In water at 30°C. ^{b)} Substituent in vinyl sulfoxides.

Table 2. Solubility of poly(vinyl alcohol) modified with methyl vinyl sulfoxide.^{a)}

| Sulfoxide cont. (mol%) | Solvent | | | | | |
|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------|------|------------------|
| | CH ₃ COCH ₃ | CH ₂ Cl ₂ | C ₂ H ₅ OH | CH ₃ OH | DMSO | H ₂ O |
| 0 | × | × | × | × | ○ | ○ |
| 14.1 | × | × | × | × | ○ | ○ |
| 27.7 | × | × | × | ○ | ○ | ○ |
| 40.0 | × | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 60.0 | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

^{a)} At room temp. (○): Soluble, (△): Partly soluble, (×): Insoluble.

Table 3. Solubility of poly(vinyl alcohol) modified with ethyl vinyl sulfoxide.^{a)}

| Sulfoxide cont. (mol%) | Solvent | | | | | |
|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------|------|------------------|
| | CH ₃ COCH ₃ | CH ₂ Cl ₂ | C ₂ H ₅ OH | CH ₃ OH | DMSO | H ₂ O |
| 0 | × | × | × | × | ○ | ○ |
| 10.0 | × | × | × | × | ○ | ○ |
| 22.0 | × | × | × | △ | ○ | ○ |
| 30.0 | × | × | △ | ○ | ○ | ○ |
| 40.9 | × | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 58.3 | × | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |

^{a)} At room temp. (○): Soluble, (△): Partly soluble, (×): Insoluble.

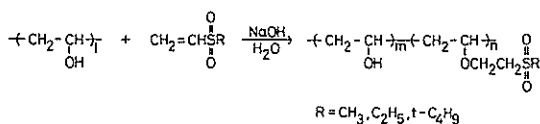
に増加し、メチル、エチル誘導体では、60%、*t*-ブチル誘導体では25%程度の値となる。

得られた一連のアルキルビニルスルホキシド修飾PVAの水溶液粘度を、Table 1にまとめた。メチルおよびエチルビニルスルホキシドのPVAへの付加物では、スルホキシド含量が増加しても、溶液粘度はあまり変化しない。一方、*t*-ブチルビニルスルホキシド付加物では、著しい粘度の減少が認められた。今回のミカエル付加反応条件では、PVAの分解反応が生ずることは予想されな

いことから、疎水性の*t*-ブチル基の導入によるポリマー鎖の収縮による効果と思われる。

さらにメチルおよびエチルビニルスルホキシド修飾PVAの溶解性について調べ、Table 2, 3にまとめた。スルホキシド基の導入により、アルキルビニルスルホキシド修飾PVAは両親媒性化の傾向を示し、水溶性を保ったままで、アルコールや塩化メチレンにも可溶となることが認められた。

1.2 スルホン修飾ポリビニルアルコールの合成



Scheme

アルキルビニルスルホキシド修飾 PVA の合成と同様に、アルキルビニルスルホン類と PVA のミカエル付加反応を行ない、一連のスルホン修飾 PVA の合成を試みた。メチルビニルスルホン (MVSF)、エチルビニルスルホン (EVSF)、および *t*-ブチルビニルスルホン (BVSF) を用いて、PVA への付加反応を水酸化ナトリウムを触媒として行なったところ、Fig. 6~8 に示すように、期待されるアルキルビニルスルホンの PVA への付加物が得られた。一連のアルキルビニルスルホンとイソプロパノールとの付加反応により合成した低分子モデル化合物との比較から、容易に各シグナルの同定を行なうことができる。また、各シグナル強

度比から PVA に導入されたビニルスルホン由来のスルホン含量を求めることができる。こうして得られた値は、硫黄の元素分析から計算される値とおおむね良い一致を示した。

得られたスルホン修飾 PVA のスルホン含量と反応時間をプロットすると (Fig. 9)、このアルキルビニルスルホンの PVA への付加反応でも、先に述べたアルキルビニルスルホキシド系と同様に、比較的低いスルホン含有量で飽和することが認められ、ビニルスルホキシドとの反応のみであったと同様、ビニルスルホン類と溶媒である水との反応が競争して起こっていることが示される。しかしながら、Fig. 10 に示すように、ビニルスルホンを PVA の水酸基に対して過剰に仕込んで反応を行なうことにより、メチルおよびエチルビニルスルホン付加物では約 45%、*t*-ブチルビニルスルホンでは 35% 程度のスルホン含量の生成物を得ることができる。

得られた一連のスルホン修飾 PVA の溶解性について、Table 4 にまとめた。すべてのスルホン修飾 PVA は DMSO に可溶であったが、スルホ

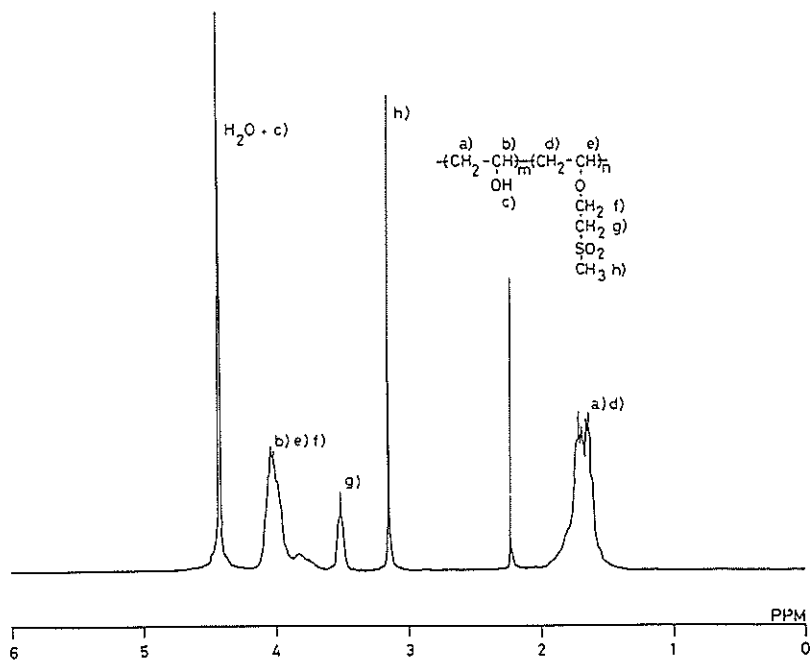


Fig. 6. ¹H-NMR spectrum of MVSF-modified PVA in D₂O (sulfone cont. 14.3 mol%, 270 MHz).

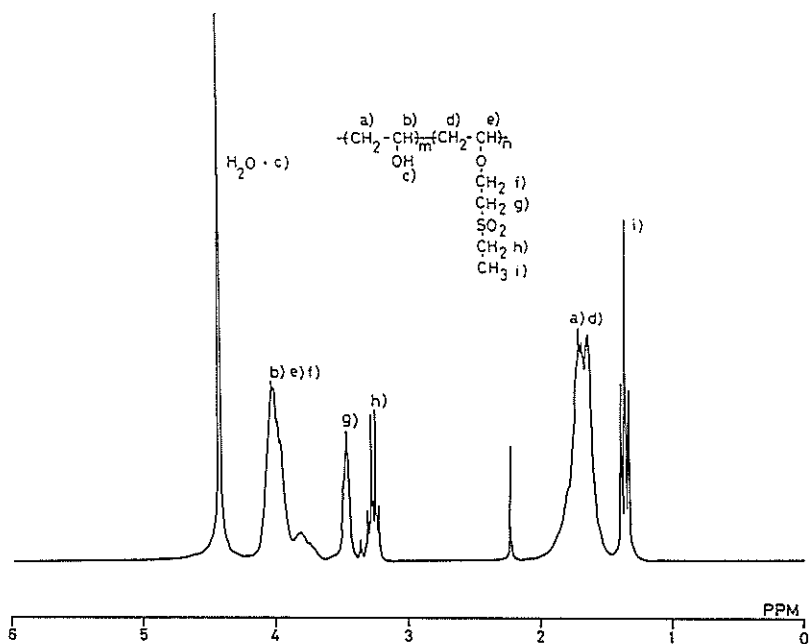


Fig. 7. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of EVSF-modified PVA in D_2O (sulfone cont. 17.0 mol%, 270 MHz).

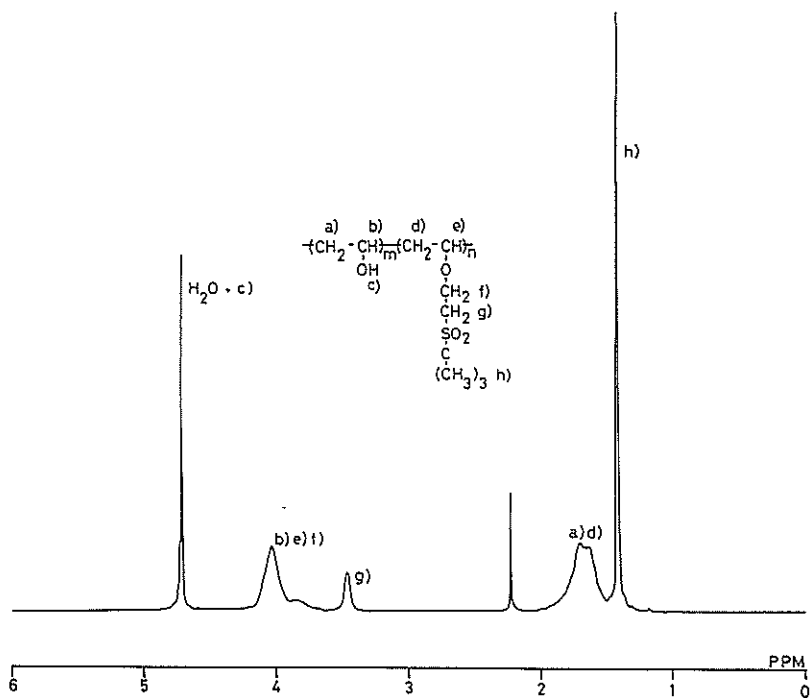


Fig. 8. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of BVSF-modified PVA in D_2O (sulfone cont. 16.0 mol, 270 MHz).

ン含量の増大とともに水には溶けにくくなり、一方、メタノールなどの有機溶媒への溶解性が増大した。

得られたスルホン修飾PVAの、DMSO中での溶液粘度をTable 5にまとめた。いずれのアルキルビニルスルホン修飾PVAでも、スルホン含量の増大とともに若干の低下が認められる。スルホキッド修飾PVAと同様、この場合もPVAの分解反応はミカエル付加反応条件では考えられない

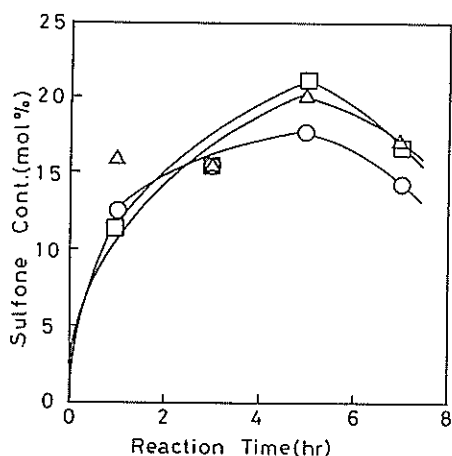
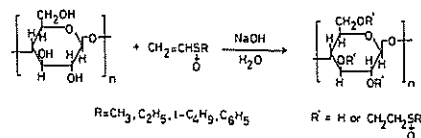


Fig. 9. Sulfone content of sulfone-modified PVA at various reaction times. (○) MVSF, (△) EVSF, (□) BVSF, PVA 0.7 unit mol/l, RVSF 0.7 mol/l, NaOH 0.3 mol/l, 30°C.

ことから、生成スルホン修飾PVAポリマー鎖の、DMSO中での収縮によるものと思われる。

1.3 スルホキッド修飾セルロースの合成



Scheme

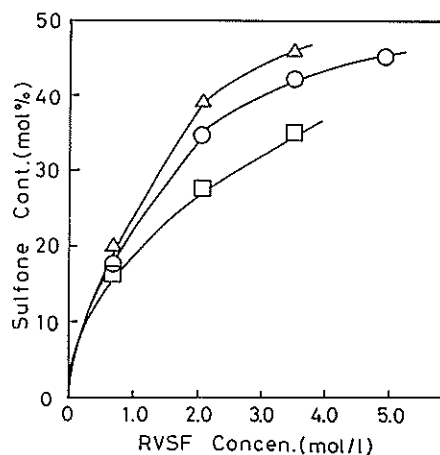


Fig. 10. Sulfone content of sulfone-modified PVA at various RVSF concentration. (○) MVSF, (△) EVSF, (□) BVSF, PVA 0.7 unit mol/l, NaOH 0.3 mol/l, MVSF and EVSF 5 hrs, BVSC 3 hrs, 30°C.

Table 4. Solubility of sulfone-modified PVA^{a)}.

| Sample | R ^{b)} | Sulfone cont. (mol%) | | Solvent | | | | | | |
|--------|---------------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------|--------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| | | NMR | E.A. ^{c)} | C ₆ H ₆ | CH ₃ COCH ₃ | CHCl ₃ | CH ₃ OH | C ₂ H ₅ OH | CH ₃ SOCH ₃ | H ₂ O |
| M-1 | CH ₃ | 1.9 | 1.8 | × | × | × | × | × | ○ | ○ |
| M-2 | | 12.5 | 11.3 | × | × | × | × | × | ○ | ○ |
| M-3 | | 14.3 | 14.4 | × | × | × | × | × | ○ | ○ |
| M-4 | | 34.7 | 33.5 | × | × | × | △ | × | ○ | ○ |
| M-5 | | 42.4 | 53.3 | × | × | × | △ | × | ○ | △ |
| E-1 | C ₂ H ₅ | 15.6 | 16.2 | × | × | × | × | × | ○ | ○ |
| E-2 | | 17.0 | 15.2 | × | × | × | × | × | ○ | ○ |
| E-3 | | 45.9 | 49.1 | × | △ | △ | △ | × | ○ | △ |
| B-1 | t-C ₄ H ₉ | 11.4 | — ^{d)} | × | × | × | × | × | ○ | ○ |
| B-2 | | 16.0 | 14.3 | × | × | × | △ | × | ○ | ○ |
| B-3 | | 27.8 | 30.7 | × | × | △ | ○ | △ | ○ | △ |
| B-4 | | 35.0 | 29.0 | × | △ | △ | ○ | △ | ○ | △ |

^{a)} At room temperature. About 5 wt% solution. (○): Soluble, (△): Partly soluble, (×): Insoluble.

^{b)} Substituent in vinyl sulfones. ^{c)} Calculated from elemental analysis of sulfur. ^{d)} Not determined.

Table 5. Inherent viscosity of sulfone-modified PVA with various sulfone content.^{a)}

| R | Sulfone cont. (mol%) | (ln η_r)/C (dl/g) |
|-----------------------------------------|----------------------|-------------------------|
| — | 0.0 | 1.35 |
| CH ₃ | 12.5 | 1.17 |
| | 14.3 | 1.13 |
| | 34.3 | 0.99 |
| | 42.4 | 0.88 |
| C ₂ H ₅ | 15.6 | 1.31 |
| | 17.0 | 1.25 |
| | 45.9 | 0.95 |
| <i>t</i> -C ₄ H ₉ | 11.4 | 1.28 |
| | 16.0 | 1.16 |
| | 27.8 | 1.19 |
| | 35.0 | 1.08 |

^{a)} In DMSO at 30°C.

セルロースは、PVA 同様水酸基を持ち、また、膜素材としても好適な高分子である。そこでセルロースとビニルスルホキシドとのミカエル付加反応を行ない、ビニルスルホキシド修飾セルロースの合成を試みた。ビニルスルホキシド類として、メチルビニルスルホキシド、エチルビニルスルホキシド、*t*-ブチルビニルスルホキシド、およびフェニルビニルスルホキシド (PVSO) を用い、水酸化ナトリウムを触媒としてセルロースとの反応を行なったところ、Table 6 に示すように、メチル、エチル、およびフェニルビニルスルホキシドは、セルロースと反応し、アルキルおよびフェニルビニルスルホキシド修飾セルロースを与えることが認められた。一方、*t*-ブチルビニルスルホキシドとセルロースとの反応は、立体障害のためか非常に困難である。

Table 6. Synthesis of sulfoxide modified cellulose derivatives^{a)}

| Run No. | R ^{b)} | RVSO/Cellulose ratio ^{c)} | React. time (hr) | NaOH conc. (wt%) | Sulfur cont. ^{d)} (wt%) | D.S. |
|--------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|------------------|------------------|----------------------------------|------|
| M-1 | CH ₃ | 3.0 | 1 | 20 | 4.60 | 0.27 |
| M-2 | CH ₃ | 3.0 | 2 | 20 | 7.29 | 0.46 |
| M-3 | CH ₃ | 3.0 | 3 | 20 | 9.50 | 0.66 |
| M-4 | CH ₃ | 3.0 | 5 | 20 | 10.45 | 0.75 |
| M-5 | CH ₃ | 3.0 | 9 | 20 | 11.22 | 0.83 |
| M-6 | CH ₃ | 9.0 | 9 | 20 | 14.15 | 1.19 |
| M-7 | CH ₃ | 12.0 | 9 | 20 | 14.50 | 1.24 |
| M-8 | CH ₃ | 9.0 | 9 | 15 | 15.50 | 1.39 |
| M-9 | CH ₃ | 9.0 | 9 | 5 | 13.20 | 1.06 |
| M-10 | CH ₃ | 9.0 | 9 | 10 | 14.20 | 1.20 |
| M-11 ^{e)} | CH ₃ | 9.0+9.0 | 9+9 | 10 | 19.26 | 2.13 |
| M-12 ^{e)} | CH ₃ | 9.0+9.0+9.0 | 9+9+9 | 10 | 20.32 | 2.40 |
| E-1 | C ₂ H ₅ | 9.0 | 9 | 20 | 3.45 | 0.20 |
| E-2 | C ₂ H ₅ | 27.4 | 9 | 20 | 3.40 | 0.19 |
| E-3 | C ₂ H ₅ | 35.7 | 9 | 20 | 2.70 | 0.14 |
| E-4 | C ₂ H ₅ | 9.0 | 9 | 15 | 5.79 | 0.37 |
| E-5 | C ₂ H ₅ | 9.0 | 9 | 10 | 8.55 | 0.60 |
| E-6 | C ₂ H ₅ | 9.0 | 9 | 5 | 4.81 | 0.29 |
| B-1 | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | 9.0 | 9 | 10 | 0.54 | 0.03 |
| P-1 | C ₆ H ₅ | 9.0 | 9 | 10 | 0.54 | 0.73 |
| P-2 | C ₆ H ₅ | 6.0 | 9 | 10 | 6.87 | 0.51 |
| P-3 | C ₆ H ₅ | 3.0 | 9 | 10 | 5.40 | 0.36 |

^{a)} Reaction conditions: Cellulose 1.0 g, H₂O 20 ml, 26~28°C. ^{b)} Substituents in vinyl sulfoxide. ^{c)} Molar ratio between RVSO and hydroxyl group in cellulose. ^{d)} Elemental analysis. ^{e)} The reaction was continued by adding fresh RVSO repeatedly.

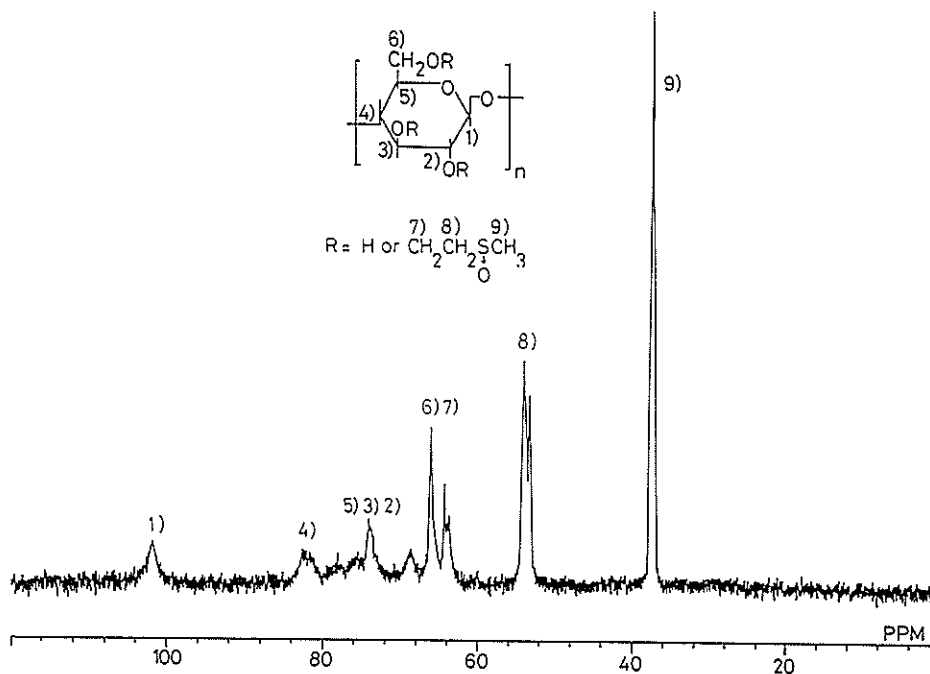


Fig. 11. ^{13}C -NMR spectrum of MVSO-modified cellulose in D_2O at 40°C (D.S. 2.13).

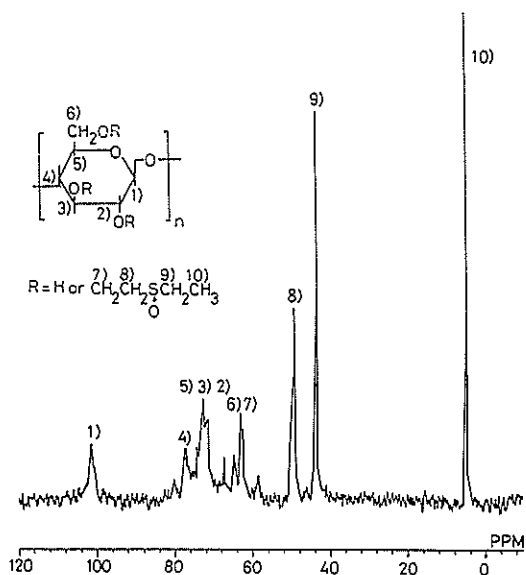


Fig. 12. ^{13}C -NMR spectrum of EVSO-modified cellulose in D_2O at 40°C (D.S. 0.60).

Fig. 11~13 に、メチル、エチル、およびフェニルビニルスルホキシドとセルロースとの付加生成物の ^{13}C -NMR スペクトルを示す。グルコース環

上のシグナルに加えて、2-アルキル（またはフェニル）スルフィニルエチル基のシグナルが認められ、予想されたセルロースの水酸基とビニルスルホキシド類の付加反応が進行していることが認められる。

得られたスルホキシド修飾セルロース誘導体の置換度は、Table 6 に示されるように、メチルビニルスルホキシド付加物の場合でもたかだか 1.4 程度であり、過剰のビニルスルホキシドを仕込み、反応時間を長くし (Fig. 14), また、触媒の水酸化ナトリウムの量を増やしても、高い置換度は得られなかった。これは、PVA とビニルスルホキシドとの反応とは異なった挙動である。一方、この場合もビニルスルホキシドと滴媒の水との付加反応が競争して起こっている。高い置換度のスルホキシド修飾セルロースは、Table 6 の run 11, 12 に示すように、反応系に、逐次新たにビニルスルホキシドを追加することによって得ることができる。メチルビニルスルホキシド修飾セルロースの場合、2 度メチルビニルスルホキシドを反応系に追加することによって、その置換度を 2.4 にま

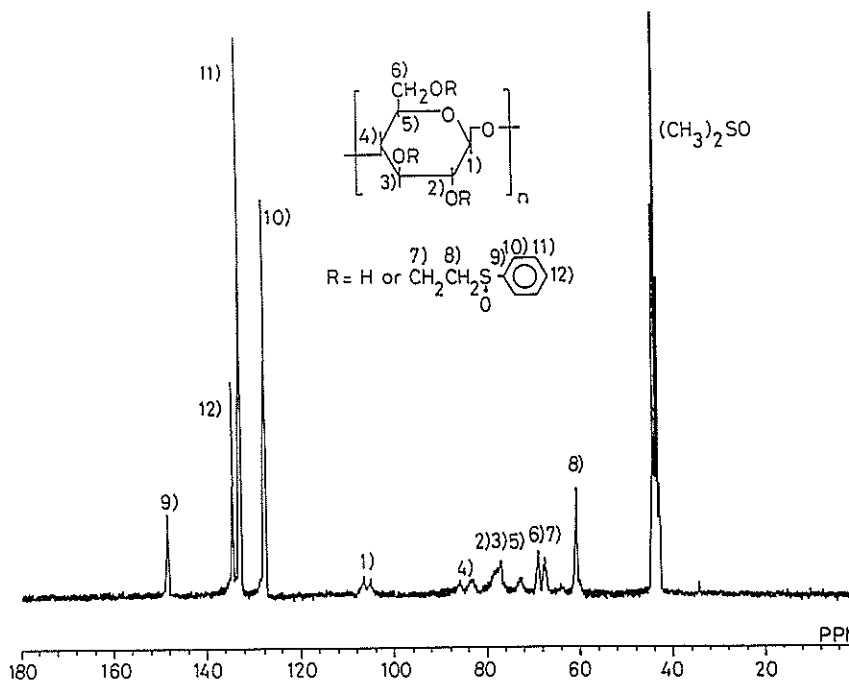


Fig. 13. ^{13}C -NMR spectrum of BVSO-modified cellulose in DMSO-d_6 at 60°C (D. S. 0.73).

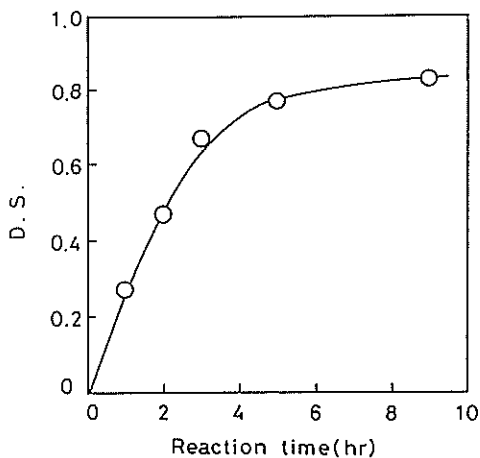


Fig. 14. The degree of substitution of MVSO-modified cellulose at various reaction times. Cellulose 1.0 g ($-\text{OH}$ 0.019 mol), MVSO 5.1 g (0.057 mol), NaOH 5.0 g, H_2O 20 ml, $26\text{--}28^\circ\text{C}$.

で高めることができた。

得られたメチルビニルスルホキシド修飾セルロースの、水中での粘度測定の結果を Table 7 に

Table 7. Intrinsic viscosity of methyl vinyl sulfoxide-modified cellulose derivatives with various degrees of substitution.^{a)}

| D.S. | $[\eta]$ (dl/g) |
|------|-----------------|
| 0.83 | 1.95 |
| 1.18 | 1.81 |
| 1.23 | 1.77 |
| 2.01 | 1.30 |
| 2.40 | 1.25 |

^{a)} In water at 30°C .

まとめた。D. S. の増加とともに若干の粘度低下が認められ、これは、PVA 誘導体の場合と同様のポリマー鎖の収縮とともにセルロースの分解反応も示唆している。しかし、D. S. 2.4 のスルホキシド修飾セルロースでも、 $[\eta]=1.25$ という高い粘度を示し、十分な高分子量を保っていることを示している。

2. スルホキシドおよびスルホン修飾高分子膜の気体透過性

2.1 スルホキシドおよびスルホン修飾高分子

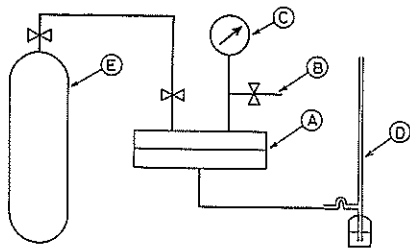


Fig. 15. Apparatus for the gas permeability measurement. (A) Permeability cell, (B) Vent line, (C) Pressure gauge, (D) Soap film meter, (E) Gas cylinder.

Table 8. Gas permeability coefficients of ethyl cellulose membrane.^{a)}

| | This work | References |
|---------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| P(N ₂) | 3.1 | 4.43 ⁸⁾ |
| P(O ₂) | 14.2 | 14.7 ⁸⁾ |
| P(CO ₂) | 93.4 | 104 ⁵⁾ 113 ⁹⁾ |
| P(SO ₂) | 1010 (1.0 atm) ^{b)} 1640 (1.5 atm) 2140 (2.0 atm) | 970 ⁵⁾ |

^{a)} Unit of permeability, P: (cm³(STP)·cm)/(cm²·sec·cmHg)×10¹⁰, thickness 127μm. ^{b)} Pressure applied to the membrane.

膜の気体透過係数の測定

膜分離技術による亜硫酸ガスの分離除去システムにとって、亜硫酸ガスの選択透過機能を有する高分子膜素材の開発はその根幹となるものであるが、この目的のために現在までに知られている膜素材は、セルロース-アクリレート複合膜^{5),6)}、ビニリデンフロリド-スルフォラン含浸膜^{2),7)}など、いずれも汎用高分子、またはそれらの複合系のものであり、その分離性能、耐久性などの点から、実用に供するにはほど遠いものであった。ここでは、亜硫酸ガスとの親和性の高いことが知られるスルホキッドおよびスルホン基をもつ合成高分子膜を用いて、亜硫酸ガス、窒素、酸素、炭酸ガスなどの透過挙動を検討した。

種々の単独気体に対する透過係数を求めるため、容積法による気体透過試験を行なった。測定装置の概略図を Fig. 15 に示す。透過セル内に試料膜を装着し、これに測定する気体で圧力をか

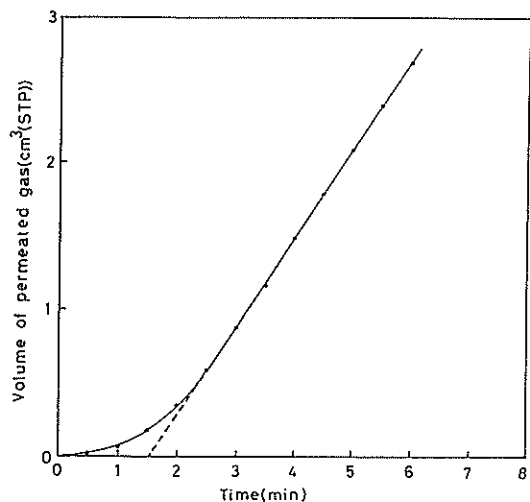


Fig. 16. The permeation measurement of sulfur dioxide through MVSO-modified cellulose membrane (D.S. 0.92, P(SO₂): 1.0 atm).

け、透過する気体の単位時間当たりの体積から気体透過係数を求めるものである。この装置を用いて行なった気体透過試験での結果の一例を、Fig. 16 に示す。亜硫酸ガスの透過の際には、一定の誘導期の後、一定の流速で気体が透過する様子がよくわかる。

こうして得られた窒素、酸素、炭酸ガス、および亜硫酸ガスのエチルセルロース膜に対する透過係数を文献値と比較した。その結果を Table 8 に示す。いずれの気体においても文献値と本測定装置によって得られた値とは良い一致を示し、本測定法の信頼性が確かめられた。そこで本装置を用いて、今回合成したスルホキッドおよびスルホン修飾高分子膜の気体透過試験を行なった。

2.2 スルホキッド修飾ポリビニルアルコールの気体透過

メチル、エチル、t-ブチル、およびフェニルの4種の異なる置換基をもつスルホキッド修飾PVAの気体透過試験の結果を、Table 9 にまとめた。いずれのスルホキッド修飾PVA膜においても、亜硫酸ガスに対する透過係数はPVAよりも著しく大きく、さらにスルホキッド含量の増加とともに、Fig. 17 に示すように指数関数的に増加する

Table 9. Gas permeability of sulfoxide-modified PVA membrane.⁹⁾

| Run | R ^{b)} | Sulfoxide cont. (mol%) | Thickness (μm) | Temp. (°C) | P(SO ₂) | | | P(N ₂) | P(O ₂) | P(SO ₂)/P(N ₂) |
|-----|-----------------------------------------|------------------------|----------------|------------|---------------------|---------|---------|--------------------|--------------------|----------------------------------------|
| | | | | | 1.0 atm | 1.5 atm | 2.0 atm | 2.0 atm | 2.0 atm | 2.0 atm |
| 1 | - ^{c)} | 0.0 | 50 | 24 | - | - | 0.7 | - ^{d)} | - ^{e)} | - |
| 2 | | 6.3 | 54 | 24 | - | 6 | 30 | 0.3 | - | 96 |
| 3 | | 13.3 | 61 | 25 | - | 118 | 130 | 0.3 | 0.3 | 490 |
| 4 | CH ₃ | 16.1 | 48 | 23 | 42 | 148 | 160 | 0.3 | 0.3 | 530 |
| 5 | | 19.3 | 85 | 25 | 43 | 147 | 452 | 0.3 | - | 1530 |
| 6 | | 25.0 | 106 | 25 | 112 | 307 | 598 | 0.3 | 1.3 | 1790 |
| 7 | C ₂ H ₅ | 10.0 | 38 | 18 | 14 | 67 | 225 | 0.4 | 0.2 | 590 |
| 8 | | 21.0 | 55 | 17 | 267 | 725 | 1650 | 0.5 | 0.4 | 3360 |
| 9 | | 9.5 | 68 | 17 | 374 | 1060 | 3370 | 0.4 | 1.0 | 9290 |
| 10 | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | 16.5 | 54 | 18 | 641 | 2370 | 10000 | 0.8 | 1.2 | 11800 |
| 11 | | 23.7 | 75 | 18 | 2380 | 4960 | 22200 | 1.1 | 2.4 | 20000 |
| 12 | C ₆ H ₅ | 9.0 | 65 | 18 | 232 | 549 | 695 | 0.4 | 0.2 | 1620 |
| 13 | | 30.0 | 83 | 18 | 1480 | 3690 | 7380 | 0.4 | 0.2 | 19900 |

^{a)} Unit of permeability, P: (cm³(STP)·cm)/(cm²·sec·cmHg)×10¹⁰. ^{b)} Substituent in vinyl sulfoxide.

^{c)} Poly(vinyl alcohol). ^{d)} 0.00045.⁹⁾ ^{e)} 0.00052.⁹⁾

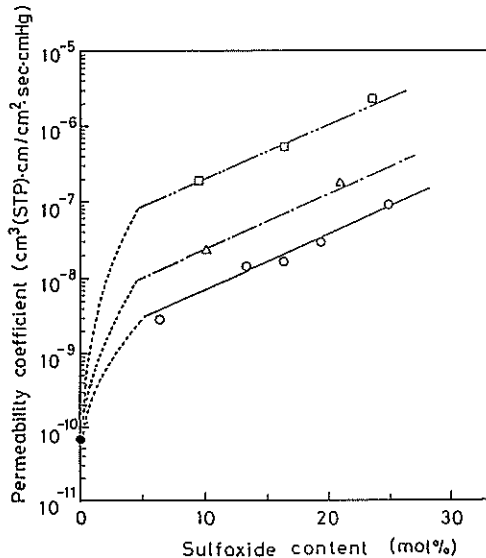


Fig. 17. Relation between the sulfoxide content and permeability coefficient. (●) PVA, (○) MVSO, (△) EVSO, (□) BVSO.

ことが認められた。すなわち、スルホキシド基のPVAへの導入により、亜硫酸ガスの透過性が極めて効果的に増大することが示された。また、アルキル置換基の種類も、亜硫酸ガスの透過係数に

影響することが認められた。すなわち、アルキル基がバルキーになるに従い、亜硫酸ガスの透過係数も増大することが認められた。一方、窒素、酸素の透過係数は、アルキル置換基の種類によってほとんど影響を受けない。

さらに、亜硫酸ガスの透過係数には既報⁹⁾と同様に、圧力依存性のあることが認められた。Fig. 18に示すように、亜硫酸ガスの透過係数は、いずれの置換基、置換度の試料膜においても、供給気体圧力の増大とともに指数関数的に増加することが認められた。また、これと同時に亜硫酸ガス気体測定時に、試料膜の膨潤が認められ、亜硫酸ガスの膜への溶解が生じていることが示された。一方、窒素、酸素の透過の際にはこのような圧力依存性は認められなかった。以上の結果から、*t*-ブチルビニルスルホキシドまたはフェニルビニルスルホキシド修飾PVA膜においては、供給気体圧力が2気圧の場合、透過係数比P(SO₂)/P(N₂)が2×10⁴にも達することが示された。なお、*t*-ブチルビニルスルホキシド(23.7 mol%)修飾PVA膜では、P(SO₂)/P(CO₂)比も3.1×10⁴に達する。

以上のように、スルホキシド修飾PVA膜は、SO₂選択透過膜として大いに期待されるものであ

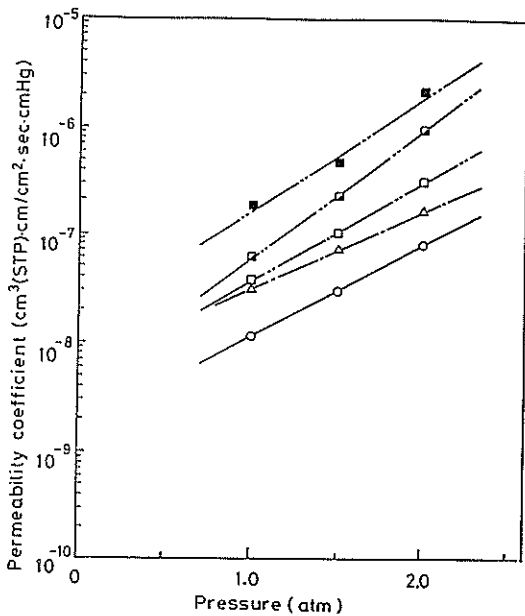


Fig. 18. Pressure dependence of the permeability coefficient of SO_2 . (○) MVSO (25.0 mol%), (△) EVSO (21.0 mol%), (□) BVSO (9.5 mol%), (●) BVSO (16.5 mol%), (■) BVSO (23.7 mol%).

ることが認められた。

2.3 スルホン修飾ポリビニルアルコールの気体透過

先に述べたスルホキシド修飾 PVA 膜の亜硫酸ガスの透過試験の結果に基づき、メチルビニルスルホンおよび *t*-ブチルビニルスルホン修飾 PVA 膜を用いて同様の気体透過試験を行なった結果

を、Table 10 にまとめた。これら 2 種のスルホン修飾 PVA 膜においても、PVA 膜に比べて著しく高い亜硫酸ガスの透過係数を与え、さらに、それはスルホン含量の増加とともに増大する。また、アルキル置換基の種類の影響も大きく、バルキータブチル基を有するスルホン修飾 PVA 膜で、より高い亜硫酸ガス透過性を示した。一方、窒素、酸素の透過係数は、あまり変化がみられなかった。さらにこのスルホン修飾 PVA の場合にも、亜硫酸ガスの透過係数には圧力依存性が認められた。また同時に、測定時の試料膜の膨潤が観測され、スルホン含量の高いものでは機械的強度が低下することが認められた。

以上のことより、*t*-ブチルビニルスルホン修飾 PVA 膜を用いると、スルホン含量 16.0 mol% の試料膜で供給気体圧力 2 気圧の場合で、 $P(\text{SO}_2)/P(\text{N}_2)$ 比が 2.9×10^4 および $P(\text{SO}_2)/P(\text{O}_2)$ 比が 1.0×10^4 に達することが示され、スルホン修飾 PVA 膜も、亜硫酸ガスの選択透過膜として有用であることが示された。

2.4 スルホキシド修飾セルロースの気体透過

PVA 同様、膜素材として好適な機械的性質を持つセルロースのスルホキシド修飾反応が可能であることは既に示した。得られたメチル、エチルおよびフェニルビニルスルホキシド修飾セルロース膜を用いて、亜硫酸ガス、窒素、酸素の気体透過係数を求めた結果を、Table 11 にまとめた。他のセルロース誘導体の例として、エチルセルロー

Table 10. Gas permeability of sulfone-modified PVA membrane.^{a)}

| Run | R ^{b)} | Sulfoxide cont. (mol%) | Thickness (μm) | Temp. (°C) | P(SO ₂) | | | P(N ₂) | P(O ₂) | P(SO ₂)/P(N ₂) |
|-----|-----------------------------------------|------------------------|----------------|------------|---------------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|----------------------------------------|
| | | | | | 1.0 atm | 1.5 atm | 2.0 atm | 2.0 atm | 2.0 atm | 2.0 atm |
| 1 | - ^{c)} | 0.0 | 50 | 24 | - | - | 0.7 | - ^{d)} | - ^{e)} | - |
| 2 | CH ₃ | 12.5 | 56 | 20 | 27 | 81 | 350 | 0.1 | 0.1 | 3500 |
| 3 | | 15.3 | 72 | 21 | 6 | 109 | 636 | 0.1 | 0.1 | 6390 |
| 4 | | 17.7 | 51 | 21 | 7 | 156 | 1320 | 0.2 | 0.2 | 6610 |
| 5 | | 34.7 | 45 | 21 | - ^{f)} | - ^{f)} | - ^{f)} | 1.0 | 1.0 | - |
| 6 | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | 16.0 | 51 | 19 | 105 | 492 | 2900 | 0.1 | 0.3 | 29000 |
| 7 | | 21.2 | 53 | 20 | 93 | 513 | 2470 | 0.1 | 0.1 | 24700 |

^{a)} Unit of permeability, P: (cm³(STP)·cm)/(cm²·sec·cmHg) × 10¹⁰. ^{b)} Substituent in vinyl sulfone.

^{c)} Poly(vinyl alcohol). ^{d)} 0.00045.^{e)} 0.00052.^{f)} Too weak to permeability measurements.

Table 11. Gas permeability of sulfoxide-modified cellulose membrane.^{a)}

| Run | R ^{b)} | D.S. | Thickness (μm) | Temp. ($^{\circ}\text{C}$) | P(SO ₂) | | | P(N ₂) | P(O ₂) | P(SO ₂)/ P(N ₂) |
|-----|-------------------------------|------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------------------------------|
| | | | | | 1.0 atm | 1.5 atm | 2.0 atm | 2.0 atm | 2.0 atm | 2.0 atm |
| 1 | | 0.83 | 81 | 20 | 81 | 155 | 356 | 0.16 | 0.38 | 2200 |
| 2 | CH ₃ | 0.92 | 82 | 17 | 553 | 973 | 2280 | 0.40 | 0.16 | 5700 |
| 3 | | 1.06 | 55 | 23 | 722 | 2150 | 4090 | 0.32 | 0.37 | 12800 |
| 4 | | 2.13 | 77 | 18 | — ^{d)} | — ^{d)} | — ^{d)} | 0.52 | 0.73 | — |
| 5 | C ₂ H ₅ | 0.66 | 66 | 23 | 284 | 1080 | 2210 | 0.29 | 0.48 | 7600 |
| 6 | C ₆ H ₅ | 0.51 | 92 | 19 | 2790 | — ^{d)} | — ^{d)} | 0.14 | 0.25 | 19900 ^{e)} |
| 7 | — ^{c)} | 2.50 | 127 | 20 | 1010 | 1640 | 2140 | 3.10 | 14.20 | 690 |

^{a)} Unit of permeability, P: (cm³(STP)·cm)/(cm²·sec·cmHg)×10¹⁰. ^{b)} Substituent in vinyl sulfoxides.

^{c)} Ethyl cellulose. ^{d)} Too weak to permeability measurements. ^{e)} 1.0 atm.

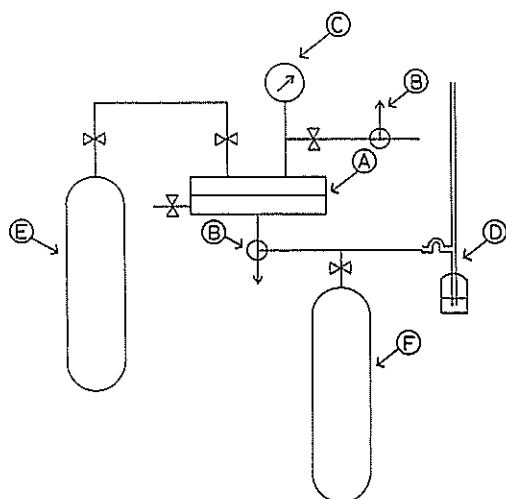


Fig. 19. Apparatus for the gas permeability measurement in mixed gases. (A) Permeability cell, (B) Sampling line, (C) Pressure gauge, (D) Soap film meter, (E) Sample gas cylinder, (F) Helium gas cylinder.

ス膜での透過試験結果も比較のために併せて示した。亜硫酸ガスの透過係数は、スルホキシド修飾セルロースのスルホキシド含量が増加するとともに増大し、一方、窒素、酸素の透過係数にはあまり増加がみられなかった。この結果から、亜硫酸ガスの窒素および酸素に対する高い透過係数比が実現する。また、供給亜硫酸ガス圧力の増大とともに、スルホキシド修飾セルロース膜の亜硫酸ガスの透過係数は、エチルセルロースのそれと比べ

て著しく増大する。また、これと同時に膜の膨潤が認められ、亜硫酸ガスの膜中への溶解が支持される。一方、これは、膜強度の低下をもたらすものである。さらに、スルホキシド置換基の種類によっても、亜硫酸ガスの透過係数は大きな影響を受ける。とりわけ、フェニルビニルスルホキシド修飾セルロースでは、D. S. 0.51 の試料膜で供給気体圧力 1 気圧の場合、P(SO₂)/P(N₂) がほぼ 2×10⁴ にも達した。以上のように、スルホキシド修飾セルロースも亜硫酸ガスの選択透過膜として期待されるものといえよう。

3. スルホキシドおよびスルホン修飾高分子膜の亜硫酸ガス選択透過性

3.1 スルホキシドおよびスルホン修飾高分子膜の亜硫酸ガス選択透過性の測定

スルホキシドおよびスルホン修飾合成高分子膜の単独気体透過試験の結果、亜硫酸ガスの窒素、酸素に対する透過係数比が著しく高いことが認められた。しかしながら、亜硫酸ガスの透過に伴う膜の膨潤も認められ、単独気体による透過係数比がそのまま実用条件下での亜硫酸ガスの選択透過性とは必ずしも対応しないことが懸念される。そこで、これらの膜素材を用いて、混合気体における亜硫酸ガス選択透過性の評価を行なった。

混合気体における亜硫酸ガスの選択透過性試験は、Fig. 19 に示す混合ガス透過測定装置を作成して行なった。透過セルに膜を装着し、透過側

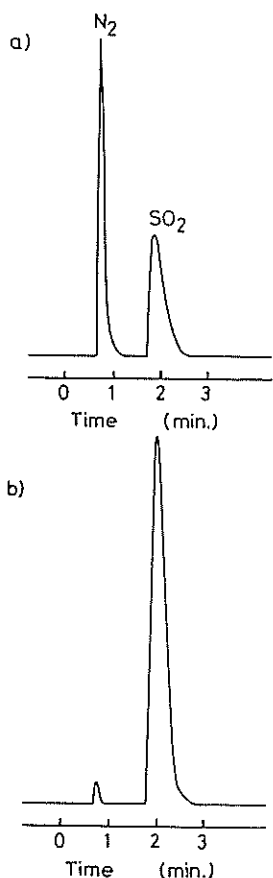


Fig. 20. Gas chromatograms of SO_2/N_2 mixture in (a) supplied side and (b) permeated side by the permeation through phenyl vinyl sulfoxide-modified PVA membrane (sulfoxide cont. 16.4 mol%).

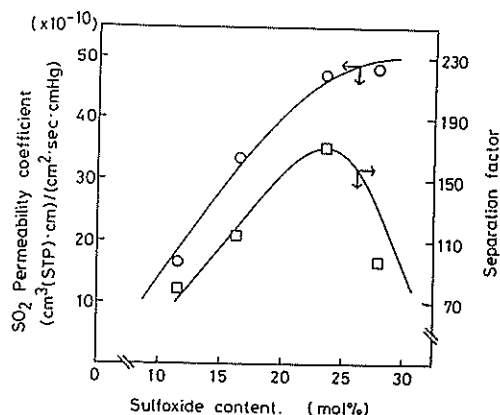


Fig. 21. Relation between the sulfoxide content and SO_2 permeability coefficient (O) as well as separation factor (□) in phenyl vinyl sulfoxide-modified PVA membranes.

セル内（膜の下部）をヘリウムガスでパージし、完全に置換する。一方、供給側（膜の上部）は、混合試料気体を十分に満たした後、透過側との差圧が 2.5 atm となるまで加圧する。この際、供給側気体組成を、装置に接続したガスクロマトグラフ（カラム：Porapak-P、温度 100°C）に導いて決定する。透過気体量は石鹼膜流量計で測定し、透過気体の組成は、透過側から随時サンプリングを行ないガスクロマトグラフにより決定する。以上の方法を用いて、亜硫酸ガスと窒素との混合ガス気体系で亜硫酸ガス選択透過性を検討した。

3.2 スルホキシド修飾ポリビニルアルコール

Table 12. Permeability of SO_2/N_2 mixture through sulfoxide-modified poly(vinyl alcohol) membrane.^{a)}

| Run | R ^{b)} | Sulfoxide cont. (mol%) | Thickness (μm) | Temp. (°C) | P(SO_2) ^{c)} | $\alpha(\text{SO}_2/\text{N}_2)$ ^{d)} |
|-----|--------------------------|------------------------|-----------------------------|------------|----------------------------------|------------------------------------------------|
| 1 | CH_3 | 22.4 | 66 | 23 | 18.2 | 54 |
| 2 | C_2H_5 | 11.7 | 82 | 23 | 19.2 | — ^{e)} |
| 3 | | 18.8 | 87 | 23 | 8.5 | 60 |
| 4 | $t\text{-C}_4\text{H}_9$ | 17.9 | 76 | 21 | 26.5 | 2 |
| 5 | C_6H_5 | 11.5 | 143 | 18 | 16.5 | 78 |
| 6 | | 16.4 | 154 | 22 | 33.4 | 113 |
| 7 | | 23.5 | 102 | 23 | 47.0 | 170 |
| 8 | | 27.8 | 98 | 16 | 48.1 | 96 |

^{a)} Total pressure of gas mixture: 2.5 atm, $\text{SO}_2/\text{N}_2=2/3$. ^{b)} Substituent in vinyl sulfoxides. ^{c)} Permeation coefficient of SO_2 . Unit, P: $(\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm})/(\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg})\times 10^{10}$. ^{d)} Separation factor, $\alpha(\text{SO}_2/\text{N}_2)=$ permeated (SO_2/N_2) ratio/supplied (SO_2/N_2) ratio. ^{e)} Uncertain.

の亜硫酸ガス選択透過

3.1 で述べた方法で、スルホキシド修飾 PVA の亜硫酸ガスの混合気体系における選択透過性を調べた。Fig. 20 に、供給側および透過側ガス組成をガスクロマトグラフにより分析した一例を示す。供給側亜硫酸ガス組成 40 mol% のものが、透過側では 98 mol% にまで濃縮され、亜硫酸ガスと窒素の混合気体系においても単独気体の透過係数比から予想されたように、亜硫酸ガスの著しく高い選択透過、透過側への濃縮が達成されていることが明らかである。

メチル、エチル、*t*-ブチル、およびフェニルと、置換基の異なる 4 種のスルホキシド修飾 PVA の亜硫酸ガス/窒素混合気体系における選択透過性測定の結果を、Table 12 に示した。特にフェニルビニルスルホキシド修飾 PVA 膜において極めて良好な亜硫酸ガス選択透過性を示し、スルホキシド含量 23.5 mol% の膜の場合、亜硫酸ガスと窒素との分離係数 $\alpha(\text{SO}_2/\text{N}_2)$ の値が、170 にも達することが示された。これは、現在までに知られている亜硫酸ガスの選択透過膜素材のそれと比べて、著しく高い値である。

Fig. 21 に、フェニルビニルスルホキシド修飾 PVA 膜を用いた際の、スルホキシド含量と、亜硫酸ガスの透過係数および分離係数の関係をまとめた。スルホキシド含量の増加とともに SO_2 の透過係数は上昇するが、分離係数は、極大値を示すことが認められた。これは、スルホキシド含量の増加とともに膜の可塑化が進み、亜硫酸ガスのみでなく、窒素の透過係数も増加するためと考えられる。

以上のように、スルホキシド修飾 PVA 膜は、その置換基、スルホキシド含量などをコントロールすることにより、極めて高い亜硫酸ガスの選択透過性が実現することが示された。

今後の課題

本研究では、合成高分子膜の目的分子的な分子設計という観点から、スルホキシド、スルホン修飾 PVA およびセルロースという新しい膜素材の合成と、これを用いる亜硫酸ガスの選択透過機能の発現について評価、検討し、これが亜硫酸ガスの

濃縮・分離膜素材として期待できるものであることを示した。

今後、さらにこの素材の実用化をめざすためには、① 透過気体量の増大による気体処理速度の向上、② 膜の機械的強度、特に亜硫酸ガスの膜中への溶解に伴う膜強度の低下の防止、③ 燃焼廃ガス処理上必要とされる耐熱性の向上、および④ より分離係数の高い膜素材の開発などの課題を解決する必要があると思われる。これらに対応するため、中空糸系膜の開発などの素材のモジュール化、テフロン多孔膜上への担持、橋かけ処理などによる安定性の向上、さらに、耐熱性高分子へのブロック、グラフト化による複合化、などを進めることが必要であると考えられる。今後とも、より高性能、高機能な膜素材の開発をめざして、さらに研究を進めて行きたいと考えている。

謝 辞

本研究は、昭和 61 年度日産科学振興財団の研究助成によって行なわれたものである。ここに、同財団、また、ご推薦をいただいた高分子学会、および同財団選考委員の先生方に深く感謝するものであります。本研究の成果は、日経産業新聞(昭和 61 年 6 月 10 日付)にも取り上げられ、社会的にも注目を集めるようになりました。また、同財団の旅費補助を得て、カナダでの国際学会に於て研究発表を行ないました。さらに今後とも環境改善技術の進歩に貢献していきたいと考えています。なお、本研究には、長岡技術科学大学 宮正光枝官、高橋敬蔵、佐藤正彦、高田松典、板持弘子君らの協力を得ました。併せて感謝する次第です。

研究発表

1. 学会誌など

- 1) K. Imai, T. Shiomi, Y. Tezuka, and K. Takahashi: Synthesis of Vinyl Sulfoxide/Vinyl Acetate-Type Copolymers, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A22, 1347 (1985).
- 2) K. Imai, T. Shiomi, Y. Tezuka, K. Takahashi, and M. Satoh: Michael Addition Reaction of Vinyl Sulfoxide with Poly(vinyl alcohol), *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A22, 1359 (1985).
- 3) K. Imai, T. Shiomi, Y. Tezuka, and M. Satoh: Selective Permeation of Sulfur Dioxide

through Sulfoxide-Modified Poly(vinyl alcohol) Membranes. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 413 (1985).

- 4) K. Imai, Y. Tezuka, T. Shiomi, and M. Takada: Synthesis of Sulfoxide-Modified Cellulose Derivatives Designed for the Permselective Membrane of Sulfur Dioxide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 753 (1987).
- 5) Y. Tezuka, T. Shiomi, M. Miya, and K. Imai: New Application of Sulfoxide-Modified Poly(vinyl acetate) and Poly(vinyl alcohol) Derivatives, *Koubunshi Ronbunshu*, **44**, 213 (1987).
- 6) K. Imai, T. Shiomi, Y. Tezuka, and M. Takada: Synthesis of Sulfone-Modified Poly(vinyl alcohol) and Its Application for Permselective Membrane of Sulfur Dioxide, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1817 (1988).
- 7) 手塚育志: 高選択性気体分離膜の新展開, *化学工業*, **39**, 135 (1988).
- 8) 手塚育志, 今井清和: 高選択性気体分離膜の現状と展望, *硫酸と工業*, **41**, 61 (1988).

2. 口頭発表

- 1) 高田松典, 手塚育志, 塩見友雄, 今井清和: 亜硫酸ガスの選択透過機能を有する合成高分子膜の開発, 日本化学会第52春季年会, (1986年4月1~4日, 京都)
- 2) 高田松典, 佐藤正彦, 手塚育志, 塩見友雄, 今井清和: スルホキシド修飾セルロースの亜硫酸ガス選択透過性, 第35回高分子学会年次大会, (1986年5月28~30日, 京都)
- 3) 高田松典, 手塚育志, 塩見友雄, 今井清和: スルホン修飾ポリビニルアルコールの合成, 第35回高分子学会北陸支部研究発表会, (1986年10月9日, 富山)
- 4) 高田松典, 佐藤正彦, 手塚育志, 塩見友雄, 今井清和: スルホキシド修飾高分子膜の亜硫酸ガス選択透過性, 第35回高分子討論会, (1986年11月3~5日, 大阪)
- 5) 板持弘子, 高田松典, 佐藤正彦, 宮正光, 手塚育志, 塩見友雄, 今井清和: スルホキシド修飾ポリビニルアルコール膜の亜硫酸ガス選択透過性, 第7回有機合成化学協会関東支部新潟シンポジウム, (1986年11月25, 26日, 新潟)
- 6) 板持弘子, 高田松典, 手塚育志, 塩見友雄, 今井清和: 亜硫酸ガスの選択透過機能を有する合成高分子膜素材の開発, 日本化学会第54春季年会, (1987年4月1~4日, 東京)
- 7) 高田松典, 手塚育志, 塩見友雄, 今井清和: スルホン修飾ポリビニルアルコールの亜硫酸ガス選択透過性, 第36回高分子学会年次大会, (1987年5月27~29日, 京都)
- 8) 板持弘子, 高田松典, 宮正光, 手塚育志, 塩見友雄, 今井清和: スルホキシド修飾ポリビニルア

ルコール膜の混合ガス系における亜硫酸ガス選択透過性, 第36回高分子学会年次大会, (1987年5月27~29日, 京都)

- 9) 板持弘子, 宮正光, 手塚育志, 塩見友雄, 今井清和: スルホキシド修飾ビニルアルコール系高分子膜の混合ガス系における亜硫酸ガス選択透過性, 第36回高分子学会北陸支部研究発表会, (1987年10月13日, 金沢)
- 10) 板持弘子, 手塚育志, 塩見友雄, 今井清和: スルホキシドまたはスルホン修飾機能性高分子膜を用いる亜硫酸ガス選択透過性, 第36回高分子討論会 (1987年10月21~24日, 東京)
- 11) 今井清和, 塩見友雄, 手塚育志, 板持弘子, 井神清隆: スルホキシド修飾ビニルアルコール系高分子膜を用いる亜硫酸ガスの選択透過, 日本化学会第56春季年会 (1988年4月1~4日, 東京)
- 12) 井神清隆, 板持弘子, 手塚育志, 塩見友雄, 今井清和: スルホキシド修飾エチレン-ビニルアルコール共重合体の合成と性質, 第37回高分子学会年次大会 (1988年5月25~27日, 名古屋)
- 13) Y. Tezuka, T. Shiomi, and K. Imai: Application of Sulfoxide-and Sulfone-Modified Polymers for Permselective Membrane of Sulfur Dioxide, The 3rd Chemical Congress of North America (1988年6月5~11日, Toronto)
- 14) K. Imai, T. Shiomi, Y. Tezuka, and H. Itamochi: Syntheses of Sulfoxide and Sulfone Modified Polymers Designed for Permselective Membrane of Sulfur Dioxide, IUPAC 32nd International Symposium on Macromolecules, (1988年8月1~6日, 京都)
- 15) 井神清隆, 手塚育志, 塩見友雄, 今井清和: スルホキシドおよびスルホン修飾エチレン-ビニルアルコール共重合体の合成と性質, 第37回高分子学会北陸支部研究発表会 (1988年10月3日, 福井)

参考文献

- 1) W. Jacob, J. Rosenbaum, and D. C. Wood: "Dimethyl sulfoxide 1, Basic Concept of DMSO", Marcel Dekker Inc., New York (1971).
- 2) D. R. Seibel and F. P. McCandless, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **13**, 76 (1974).
- 3) C. A. Finch: "Polyvinyl Alcohol, Properties and Application", Wiley-Interscience, New York (1973).
- 4) N. M. Bikales, and L. Segal: "Cellulose and Cellulose Derivatives", Wiley-Interscience, New York (1971).
- 5) D. L. Kuehne, and S. K. Friedlander: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **19**, 609 (1980).
- 6) D. L. Kuehne, and S. K. Friedlander: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **19**, 616 (1980).
- 7) R. Zavaleta, and F. P. McCandless: *J. Membr.*

- Sci.*, 1, 333 (1976).
- 8) P. H. Hsieh: *J. Appl. Polym. Sci.*, 7, 1743 (1963).
- 9) T. Nakagawa: *Nippon Kagaku Kaishi*, 1974, 147; *Chem. Abstr.* 81, 64435a (1974).