

高分子ゲル-水溶液系の膨潤平衡に関する研究

石田尾, 徹

<https://doi.org/10.11501/3130934>

出版情報 : 九州大学, 1997, 博士 (工学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :



第4章 高分子ゲルの膨潤平衡の相関

4.1 ゲルの相平衡

4.1.1 相平衡の概念

ゲルと溶液の相平衡を考える基礎として、まずFig.4.1に示す半透膜における相平衡について考える。半透膜の右側をS相、左側をP相とする。S相は溶媒と水の2成分、P相は、溶媒と水とポリマーの3成分からなっている。S相の圧力が P^0 のとき、P相にはポリマーが存在するため、浸透圧 π が作用していることになる。

次に、この半透膜の系をゲルに置き換えて考えてみる。Fig.4.2にゲルの相平衡概念図を示す。ゲルの内側をゲル相(G相)、ゲルの外側を溶媒相(S相)とする。この系では、ゲルが溶媒に完全に不溶解となっている。また、膨潤平衡時では、溶媒と水がゲル内外相で液液平衡状態になっている。ここで、溶媒相の圧力が P^0 のとき、ゲル相にはポリマーが存在するため、浸透圧 π_{el} が作用していることになる。

4.1.2 相平衡基礎式

Fig.4.2でのゲルの相平衡条件について考える。一定温度 T 、溶媒相の圧力 P^0 において、溶媒相とゲル相が平衡であるとき、両相の化学ポテンシャルは等しく、次式が成立する。

$$\mu_i^S(P = P^0) = \mu_i^G(P = P^0 + \pi_{el}) \quad ; \quad i = 1, 2 \quad (4.1)$$

ここで、添字1、2は溶媒および水を表している。さらに、G相の成分 i の部分モル体積 \bar{v}_i^G を用いると、式(4.1)は次式となる。

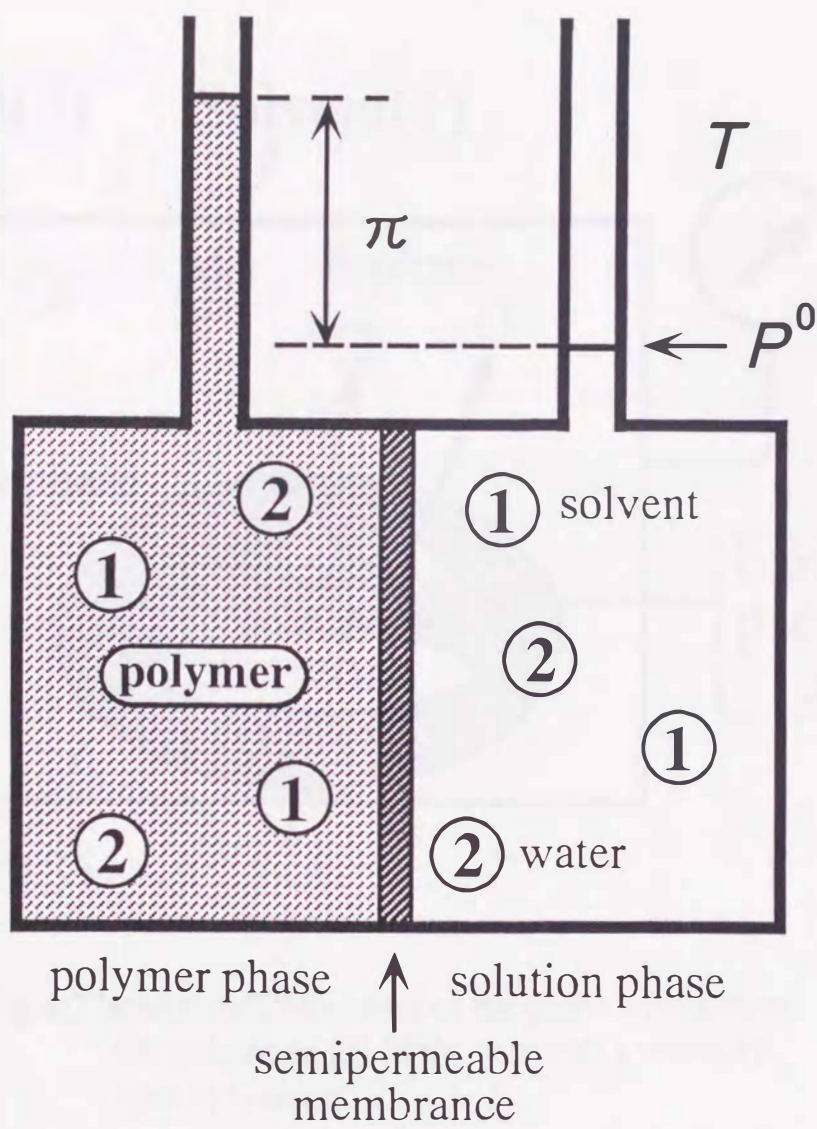


Fig.4.1 Schematic illustration of the phase equilibrium for semipermeable membrane

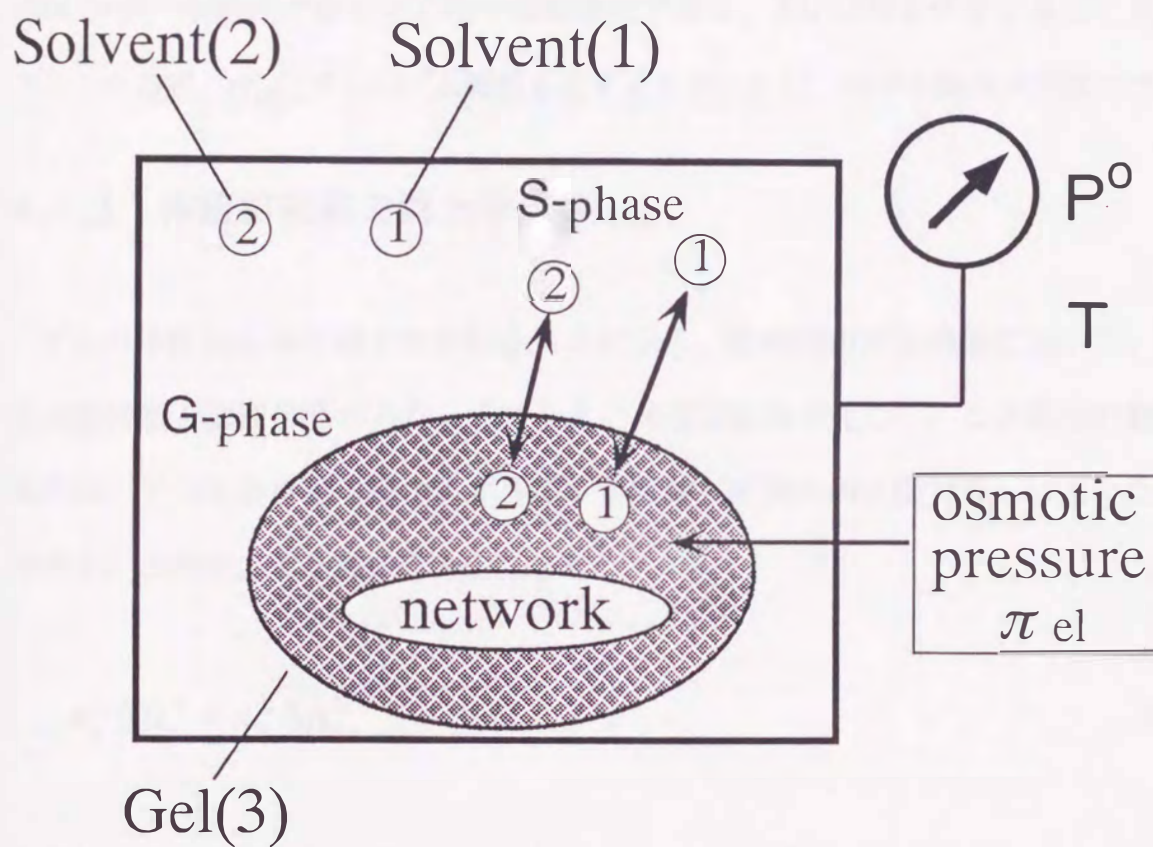


Fig.4.2 Schematic illustration of the phase equilibrium for polymeric gel in the solvent(1)-water(2)-gel(3) systems

$$\mu_i^S(P=P^0) = \mu_i^G(P=P^0) + \bar{v}_i^G \pi_{el} \quad (4.2)$$

さらに \bar{v}_i^G をモル体積 v_i で近似し、純物質を標準状態にとれば、次式が得られる。

$$\Delta\mu_i^S = \Delta\mu_i^G + v_i \pi_{el} \quad (4.3)$$

式(4.3)が、本研究で使用する相平衡基礎式である。 $\Delta\mu_i$ に相互作用に基づく化学ポテンシャル式、 π_{el} にゲルのゴム弾性を表す式を用いれば、相平衡関係が計算できる。

4.1.3 体積相転移の熱力学条件

ゲルの体積相転移の概念図をFig.4.3に示す。溶媒相のある濃度において、ゲルの収縮状態と膨潤状態が共存しうるときに体積相転移が起こる。この場合の熱力学条件は、ゲル骨格自身の自由エネルギーが収縮・膨潤の両状態で等しいということである。これを表すと次式のようにになる。

$$n_3^I \Delta\mu_3^I = n_3^{II} \Delta\mu_3^{II} \quad (4.4)$$

ただし、I は収縮状態、II は膨潤状態を表し、 n_3 はゲル骨格のモル数、 $\Delta\mu_3$ はゲル骨格の化学ポテンシャルを表す。ゲル骨格の自由エネルギーは直接求めることは困難なため、系全体つまり相互作用による自由エネルギーとゴム弾性による自由エネルギーの和から、溶媒と水の自由エネルギーを引くことにより次式で求めた。

$$\begin{aligned} & \left(\Delta G_{mix}^I + \Delta G_{el}^I \right) - n_1^I \Delta\mu_1^I - n_2^I \Delta\mu_2^I \\ & = \left(\Delta G_{mix}^{II} + \Delta G_{el}^{II} \right) - n_1^{II} \Delta\mu_1^{II} - n_2^{II} \Delta\mu_2^{II} \end{aligned} \quad (4.5)$$

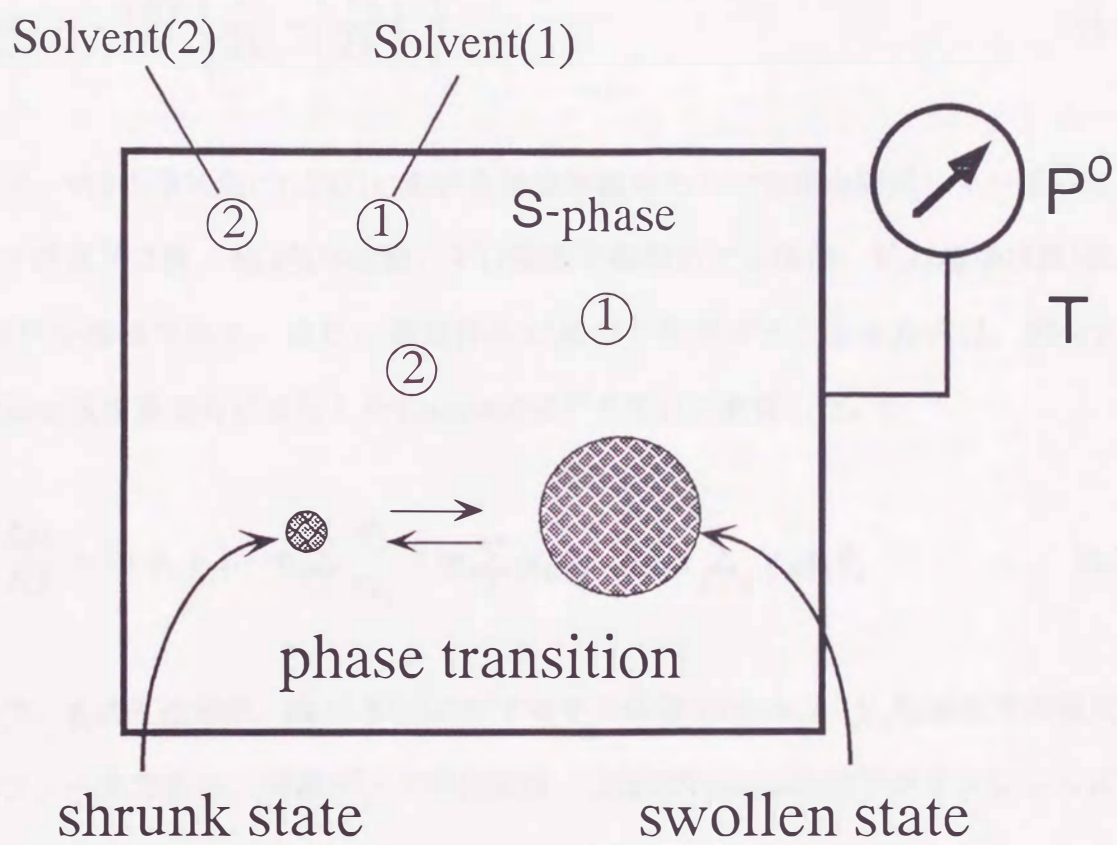


Fig.4.3 Schematic illustration of the volume phase transition for polymeric gel

4.2 相関式

4.2.1 化学ポテンシャル式

ゲル網目の浸透圧 π_{el} は、理想ゴム弾性を仮定したFloryの式⁴⁾を用いた。

$$\pi_{el} = -\frac{\nu RT}{N} \left\{ \frac{V_0}{2V} - \left(\frac{V_0}{2V} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} \quad (4.6)$$

ここで、 ν は標準状態(合成時)における単位体積あたりの架橋点間ポリマー鎖の数、 N はアボガドロ数、 R は気体定数、 V は膨潤平衡時のゲル体積、 V_0 は標準状態(合成時)のゲル体積である。また、相互作用に基づく化学ポテンシャル式は、Flory-Huggins式を多成分に拡張したTompaの式³⁸⁾を用いて計算した。

$$\frac{\Delta\mu_i}{RT} = \ln \phi_i + 1 - m_i \sum_j \frac{\phi_j}{m_j} + m_i \sum_j \chi_{ij} \phi_j - m_i \sum_j \sum_{k>j} \chi_{jk} \phi_k \phi_j \quad (4.7)$$

ここで、 ϕ_i は体積分率、 m_i は水(2)に対するモル体積比(v_i/v_2)、 χ_{ij} は溶媒間の相互作用パラメータである。実験データの相関は、上述のTompaの化学ポテンシャル式とFloryのゴム弾性式を組み合わせで行った。

4.2.2 ゲルの状態方程式

まず、溶媒(S)相には、溶媒(1)と水(2)が存在するため式(4.7)の化学ポテンシャル式を2成分系に適用する。溶液相の溶媒(1)の化学ポテンシャルは次式となる。

$$\frac{\Delta\mu_1^S}{RT} = \ln \phi_1^S + \phi_2^S (1 - m_1) + m_1 \chi_{12} (\phi_2^S)^2 \quad (4.8)$$

同様に、溶液相の水(2)の化学ポテンシャルは次式となる。

$$\frac{\Delta\mu_2^s}{RT} = \ln \phi_2^s + \phi_1^s \left(1 - \frac{1}{m_1} \right) + \chi_{12} (\phi_1^s)^2 \quad (4.9)$$

次にゲル(G)相は、ゲル網目が主鎖(ビニル基)と側鎖(スミカゲルS-50の場合はカルボキシル基、NIPAゲルの場合はアミド基、イソプロピル基)から構成されており、この側鎖がゲルの膨潤挙動に大きく関係しているというTanaka³⁶⁾やMukaeら²⁴⁾の知見より、ゲル骨格の体積分率 ϕ_3^G を主鎖の体積分率と側鎖の体積分率の和であるとし、次式のように表した。

$$\phi_3^G = \phi_M^G + \phi_S^G \quad (4.10)$$

ここで、添字3はゲル骨格、Pは主鎖、Sは側鎖を表す。そして、式(4.7)の化学ポテンシャル式を4成分に適用した。したがって、側鎖と各成分との相互作用パラメータ χ_{1S} 、 χ_{2S} 、 χ_{MS} が存在するが、 $\chi_{1M} = \chi_{1S}$ 、 $\chi_{2M} = \chi_{2S}$ 、 $\chi_{MS} = 0$ と近似した。また、 $\phi_M \ll m_M$ より、 $\phi_M / m_M = 0$ とした。

以上の近似を用い、 $\chi_{1M} = \chi_{1S}$ 、 $\chi_{2M} = \chi_{2S}$ と置き換えると次式が得られる。

$$\begin{aligned} & \ln \phi_1^s + \phi_2^s \left(1 - m_1 \right) + m_1 \chi_{12} (\phi_2^s)^2 \\ &= \ln \phi_1^G - \phi_1^G - m_1 \phi_2^G - \left(\frac{m_1}{m_s} \right) \phi_S^G + m_1 \left(\chi_{12} \phi_2^G + \chi_{13} \phi_3^G \right) \\ & \quad - m_1 \left(\chi_{12} \phi_1^G \phi_2^G + \chi_{13} \phi_1^G \phi_3^G + \chi_{23} \phi_2^G \phi_3^G \right) + 1 \\ & \quad - \frac{v_1 v}{N} \left\{ \frac{V_0}{2V} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned}
& \ln \phi_2^S + \phi_1^S \left(1 - \frac{1}{m_1}\right) + \chi_{12} (\phi_1^S)^2 \\
&= \ln \phi_2^G - \left(\phi_2^G + \frac{\phi_1^G}{m_1} + \frac{\phi_S^G}{m_S} \right) + \chi_{12} \phi_1^G + \chi_{23} \phi_3^G \\
&\quad - \left(\chi_{12} \phi_1^G \phi_2^G + \chi_{13} \phi_1^G \phi_3^G + \chi_{23} \phi_2^G \phi_3^G \right) + 1 \\
&\quad - \frac{v_2 v}{N} \left\{ \frac{V_0}{2V} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \right\}
\end{aligned} \tag{4.12}$$

また、物質収支より次式が成り立つ。

$$\phi_1^S + \phi_2^S = 1 \tag{4.13}$$

$$\phi_1^G + \phi_2^G + \phi_3^G = 1 \tag{4.14}$$

なお相関には、式(4.11)、(4.12)に含まれる側鎖(主鎖)の体積分率 $\phi_S^G(\phi_M^G)$ が必要とされる。

また、体積相転移点では式(4.5)の条件が満されるが、相互作用による自由エネルギー、ゴム弾性の自由エネルギーは、それぞれ次式で表される。

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{RT} = \left(\sum_j \frac{\phi_j}{m_j} \ln \phi_j + \sum_j \sum_{k>j} \chi_{jk} \phi_j \phi_k \right) \sum_j n_j m_j \tag{4.15}$$

$$\frac{\Delta G_{\text{el}}}{RT} = \frac{V_0 v}{2N} \left\{ 3 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 3 - \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right\} \tag{4.16}$$

4.2.3 モデルの修正

(a) ゲル内のイオン解離の濃度依存性^{11,13)}

ゲル内のイオン解離は、ゲル内の溶液濃度によりその挙動が異なると考えられる。イオン型ゲルの相関では、 ϕ_s^G はゲル中に含まれるイオン基の体積分率とした。まず、アクリル酸ナトリウムは次のように解離すると仮定した。



ここで、この解離反応の解離定数 K は、次式によって与えられる。

$$K = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{Na}^+]}{[\text{RCOONa}]} \quad (4.18)$$

ここで、 $[\]$ はそれぞれのモル濃度を表している。さらに、ゲル内は中性に保たれているので、電気中性条件より $[\text{RCOO}^-] = [\text{Na}^+]$ となる。

また、イオンはゲル内の溶液濃度により解離挙動が異なると考えられる。そこで、解離定数 K を次式のように混合溶媒の誘電率 ϵ_{mix} で表す。ただし、 ϵ_{mix} はゲル内の溶液濃度とゲル体積の関数とする。

$$\text{p}K (= -\log K) = \frac{A}{\epsilon_{\text{mix}}} + \frac{B}{V \epsilon_{\text{mix}}^{1.5}} + C \quad (4.19)$$

式(4.19)の右辺の第1項は溶媒－イオン間の相互作用を表しており、解離指数つまり解離定数の逆数の対数値が、一般に誘電率の逆数に比例するという知見³³⁾から用いた。また、イオン－イオン間の相互作用を表現するためDebye－Hückelの極限式より第2項を加えた。

式(4.19)より、定数 A 、 B および C を与えれば K が決定され、式(4.18)より Na^+ の濃度が得られる。イオンの体積分率は、アクリル酸ナトリウムのモル体積 v_s を用いて、次式で表される。

$$\phi_s^G = \frac{v_s [\text{Na}^+]}{1000} \quad (4.20)$$

以上より、式(4.20)を用いれば、イオン型ゲルの相関が可能になる。

(b) 側鎖-水間の水素結合の効果^[4,17]

非イオン型のゲルについては、次のように考えた。まず、ゲル中の側鎖の体積分率は次式で与えられる。

$$\phi_s^G = \frac{V_s}{V} \quad (4.21)$$

また、主鎖の体積分率は、次式となる。

$$\phi_M^G = \frac{V_3(\text{dry}) - V_s}{V} \quad (4.22)$$

次に、ゲルの膨潤挙動に有効な側鎖の量(有効体積)はゲル体積およびゲル内溶液組成に依存すると考え、側鎖の体積分率を経験的に次式のように表した。

$$\phi_s^G = \frac{V_s \beta}{V} \quad (4.23)$$

ここで、

$$\beta = \beta_0 + \exp \left(\beta_1 W_1^G + \beta_2 \alpha + \beta_3 \right) \quad (4.24)$$

以上より、主鎖の体積分率は次式となる。

$$\phi_M^G = \phi_3^G - \phi_s^G = \frac{V_3(dry) - \beta \times V_s}{V} \quad (4.25)$$

ここで、 W_1^G はゲル内の溶媒濃度（重量分率）、 α はゲルの膨潤度、 β_0 、 β_1 、 β_2 および β_3 はフィッティングパラメータである。

4.2.4 相関方法

ゲルの堅さの因子 ν がわかれば、式(4.11)、(4.12)に代入して、 χ_{23} 、 χ_{13} を決定することができる。水とゲルの相互作用パラメータ χ_{23} については、実験で得られた純水中のゲル体積データを用いて次式で決定した。

$$\chi_{23} = \frac{\nu_2}{(\phi_3^G)^2} \nu \left\{ \frac{V_0}{2V} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} - \frac{\ln(1 - \phi_3^G)}{(\phi_3^G)^2} - \frac{1}{\phi_3^G} + \frac{\phi_s^G}{m_s(\phi_3^G)^2} \quad (4.26)$$

溶媒とゲルの相互作用パラメータ χ_{13} についても同様に、実験で得られたゲルが最も収縮したときのゲル体積データ付近の値を、純溶媒中の体積データとして用いて決定した。

$$\chi_{13} = \frac{v_l}{m_1(\phi_3^G)^2} \frac{v}{N} \left\{ \frac{V_0}{2V} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} - \frac{\ln(1 - \phi_3^G)}{m_1(\phi_3^G)^2} - \frac{1}{m_1\phi_3^G} + \frac{\phi_s^G}{m_s(\phi_3^G)^2} \quad (4.27)$$

次に、実験データを再現できる ϕ_s^G を求めて、親水性ゲルについては、式(4.19)の定数 A 、 B 、 C を、疎水性ゲルについては、式(4.24)の β_0 、 β_1 、 β_2 、 β_3 を、マルカッタ法により決定した。 χ_{12} はフィッティングパラメータとして、式(4.5)、(4.11)–(4.14)の連立方程式を解いて、実験データと合うように相関を行った。相関に用いた物質の物性値は次のとおりである。まず、親水性ゲルに関しては、イオンのモル体積²⁹⁾は $2.162\text{cm}^3/\text{mol}$ 、乾燥状態のゲル体積は $2.081 \times 10^{-5}\text{cm}^3$ を用いた。また、ゲルの標準状態は乾燥時とした。アルコールのモル体積は文献値²⁶⁾、誘電率は文献値²⁶⁾を3次式で内挿して用いた。ただし、プロパノールについては文献値が得られなかったため、体積分率の関数とした。次に、疎水性ゲルに関しては、側鎖のモル体積 v_s はFedros³⁾の 25°C のモル体積の加算により求め、 $v_s = 75.5\text{cm}^3/\text{mol}$ とした。乾燥ゲル中の側鎖の体積は次のようにして算出した。ゲルはNIPAモノマーと架橋剤から合成されており、乾燥ゲル中のNIPAモノマーは全体の98.66wt%である。よって、乾燥ゲル中のNIPAモノマーの量は、次のように求められる。

$$V_3(\text{dry}) \times \rho_3 \times \frac{98.66}{100} = 4.24 \times 10^{-5} \text{ g}$$

また、乾燥ゲル中の架橋剤の量は、次のようになる。

$$V_3(\text{dry}) \times \rho_3 \times \frac{1.34}{100} = 5.76 \times 10^{-7} \text{ g}$$

となる。ここで、 $V_3(dry)$ は乾燥ゲルの体積で、次の式により求まる。

$$V_3(dry) = V_3(initial) \times \phi_0$$

ここで、 $V_3(initial)$ は合成時のゲル体積で $6.14 \times 10^{-4} \text{cm}^3$ で、 ϕ_0 は合成時のゲル骨格の体積分率で0.07である。また、 ρ_3 はゲルの密度で 1g/cm^3 とした。次に、NIPA中の側鎖の量は、NIPAの分子量(113.16)と側鎖の部分の分子量(86.116)の比から、求められる。

$$4.24 \times 10^{-5} \times \frac{86.116}{113.16} = 3.23 \times 10^{-5} \text{g}$$

また、架橋剤中の側鎖の量は、同様にして次のようになる。

$$5.76 \times 10^{-7} \times \frac{100.082}{154.17} = 3.74 \times 10^{-7} \text{g}$$

となる。これらの2つの側鎖の量の和を乾燥ゲル中の側鎖の量であるとした。

$$V_s \times \rho_s = 3.26 \times 10^{-5} \text{g}$$

$$V_s = 3.26 \times 10^{-5} \text{cm}^3$$

ここで、 V_s は側鎖の体積、 ρ_s は側鎖の密度で 1g/cm^3 とした。PEGのモル体積はTawfikとTejaの方法³⁷⁾により、PEG200(1.12g/cm^3)、PEG1000(1.11g/cm^3)、PEG6000(1.07g/cm^3)、PEG20000(1.03g/cm^3)、PEG50000(1.01g/cm^3)を用いた。また、デンプンの密度はPerezら³¹⁾からの値を、グルコースの密度は文献値²⁶⁾からの

値を使用した。連立方程式は方程式解法ソフト「Equatran」(三井東圧化学(株))を用いて解いた。

4.3 膨潤平衡の相関

4.3.1 親水性ゲル

前項で決定したパラメータをTable 4.1に、そのパラメータを用いた相関結果をFigs. 4.4 – Fig. 4.9に示す。メタノール系–水–スミカゲルS-50系およびエタノール–水–スミカゲルS-50系では、ゲルの体積相転移を含む体積挙動および内外濃度とも良好な相関結果が得られた。プロパノール–水–スミカゲルS-50系では、体積挙動、内外濃度とも収縮域で誤差がみられたが、体積相転移現象を定量的に表すことができた。ゲル内の解離の濃度依存性を加味した式により、ゲルの体積相転移現象を表現できたことは、これまで混合溶液系におけるゲルの相転移現象を表現できた報告例がないことを考えると、有用な結果であると思われる。

4.3.2 疎水性ゲル

(a) ポリエチレングリコール水溶液系

前項の方法で決定したパラメータをTable 4.2に、そのパラメータを用いた相関結果をFig. 4.10 – Fig. 4.19に示す。PEG6000、PEG20000、PEG50000–水–NIPAゲル系では、体積挙動、ゲル内外濃度とも良好な相関結果が得られた。ゲル外濃度が増すにつれてゲルが滑らかに収縮するという体積挙動も定量的に表すことができ、収縮域でゲル内濃度が減少するという現象も定量的に表すことができた。

PEG1000–水–ゲル系では、体積挙動、内外濃度とも収縮域で多少誤差がみられたが、体積相転移現象を定量的に表すことができた。PEG200–水–ゲル系では、

Table 4.1 Parameters for the alcohol(1)-water(2)
-sumikagel S-50(3) systems at 25°C

	χ_{12}	χ_{13}	A	B	C
methanol	-0.5862	0.4694	91.155	-1.5796	-0.5286
ethanol	0.8140	0.2813	103.788	-1.5347	-0.5999
propanol	0.8722	0.2075	100.672	-1.7667	-0.5580

$$\chi_{23} = -0.7348, \nu / N_A = 1.355 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$$

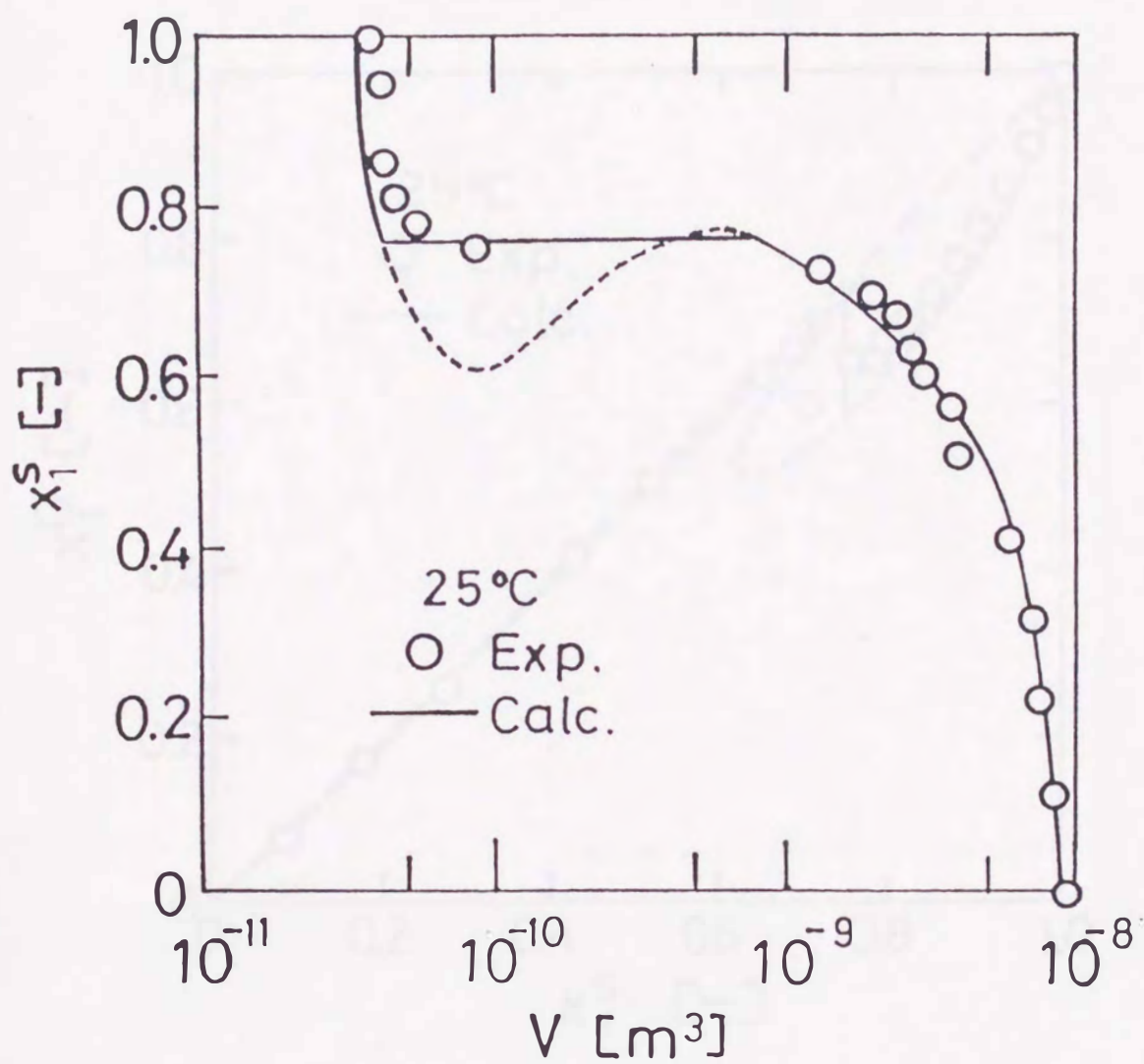


Fig.4.4 Volume of sumikagel S-50 in methanol(1)
 -water(2) mixtures at 25°C

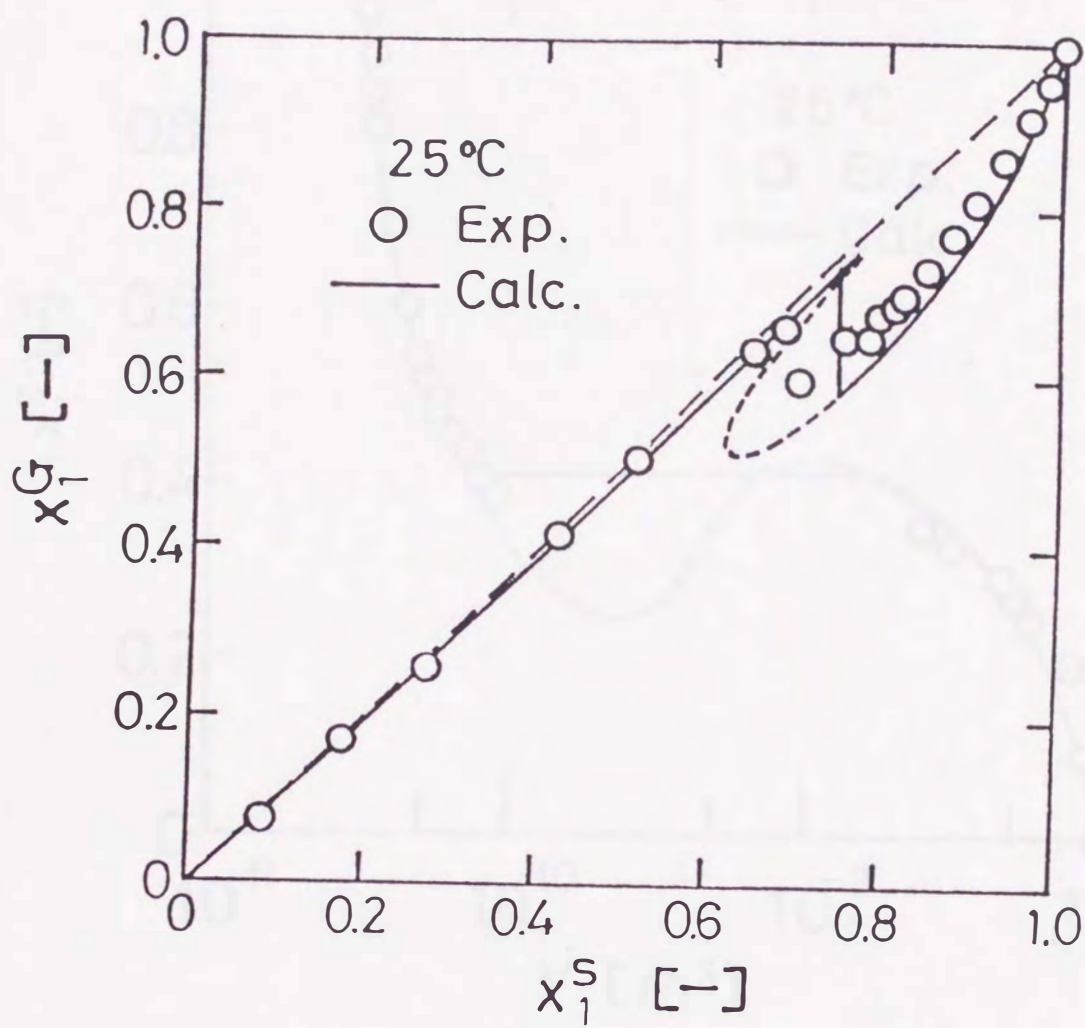


Fig.4.5 Volume of sumikagel S-50 in ethanol(1)
-water(2) mixtures at 25°C

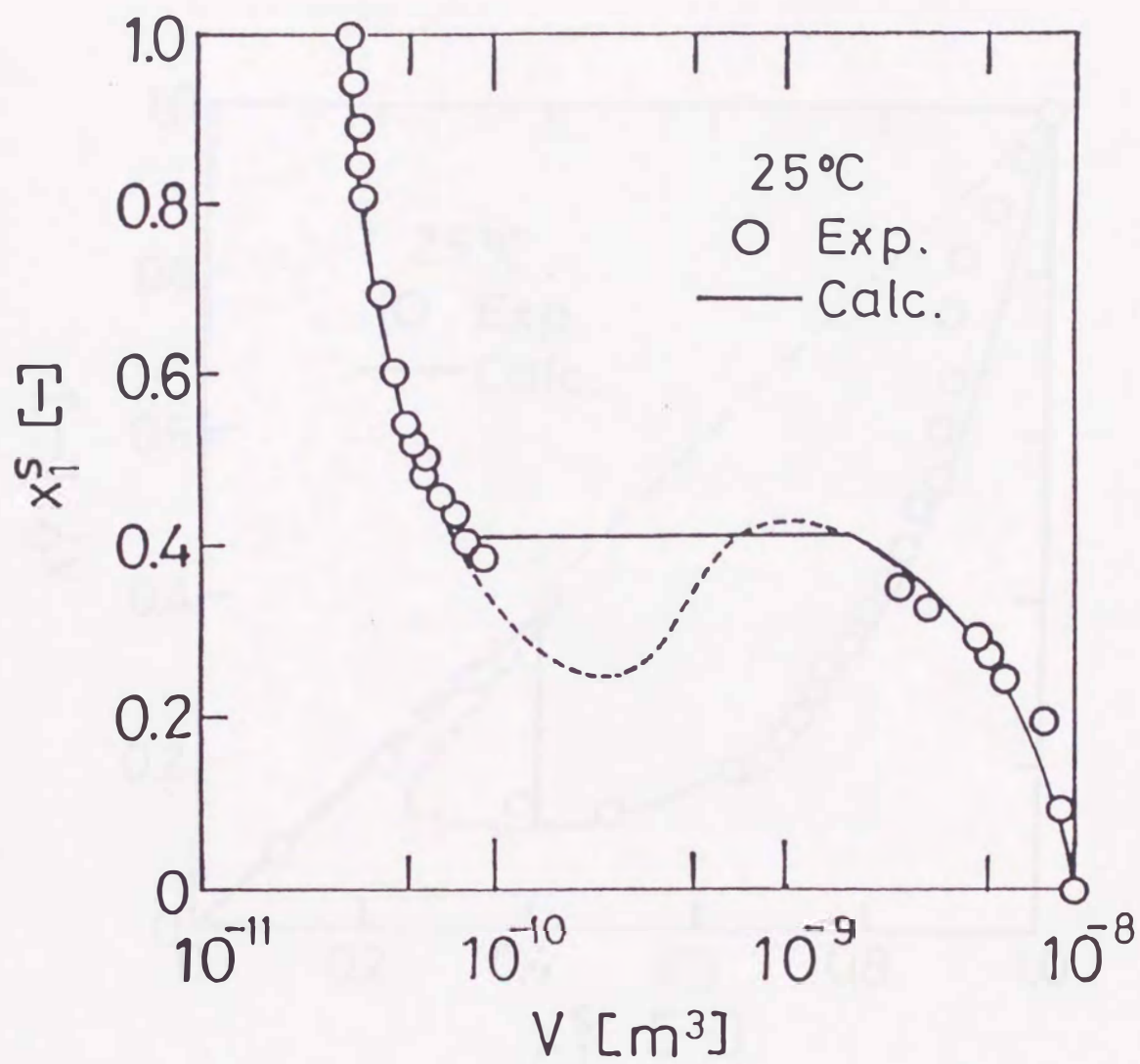


Fig.4.6 Volume of sumikagel S-50 in propanol(1)
 -water(2) mixtures at 25°C

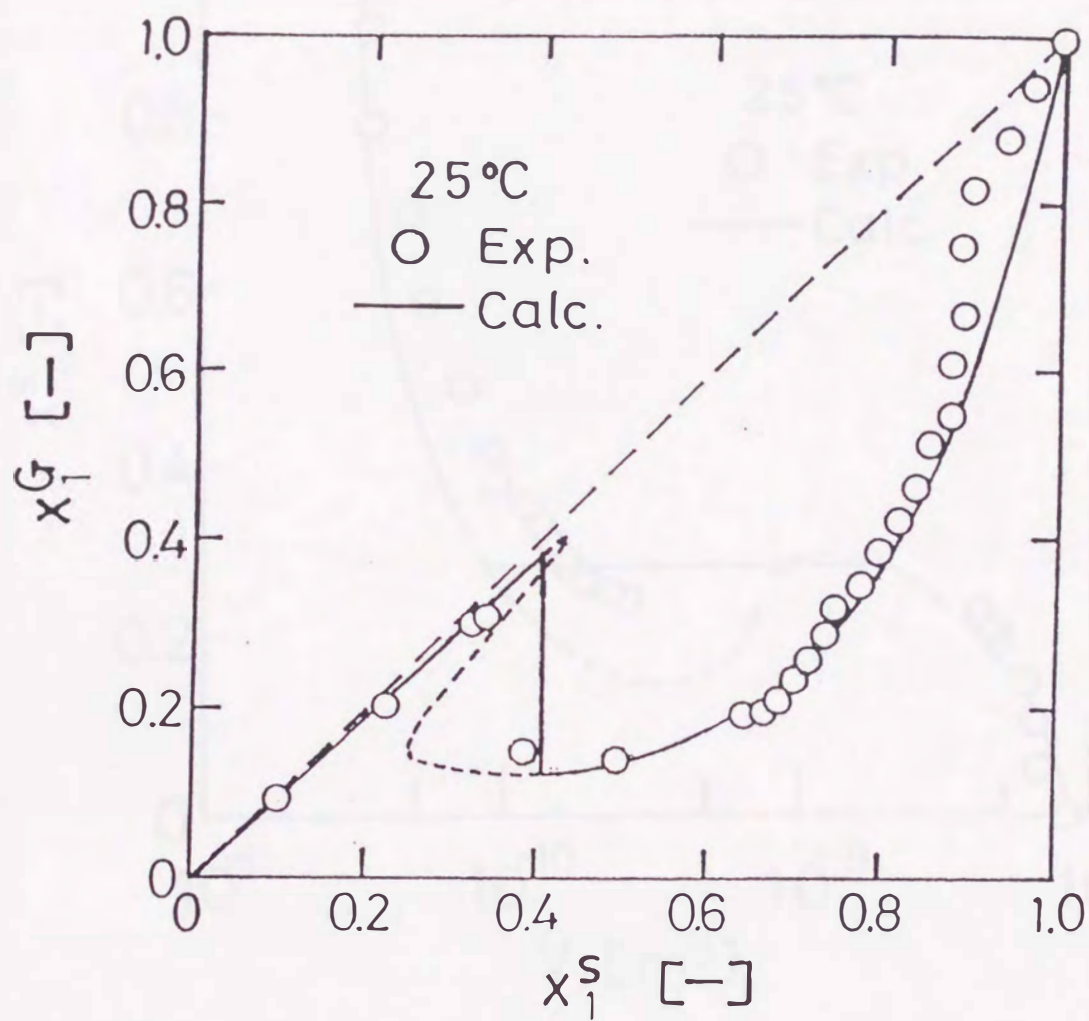


Fig.4.7 Mole fraction of methanol(1) inside
sumikagel S-50 in methanol(1)-water(2)
mixtures at 25°C

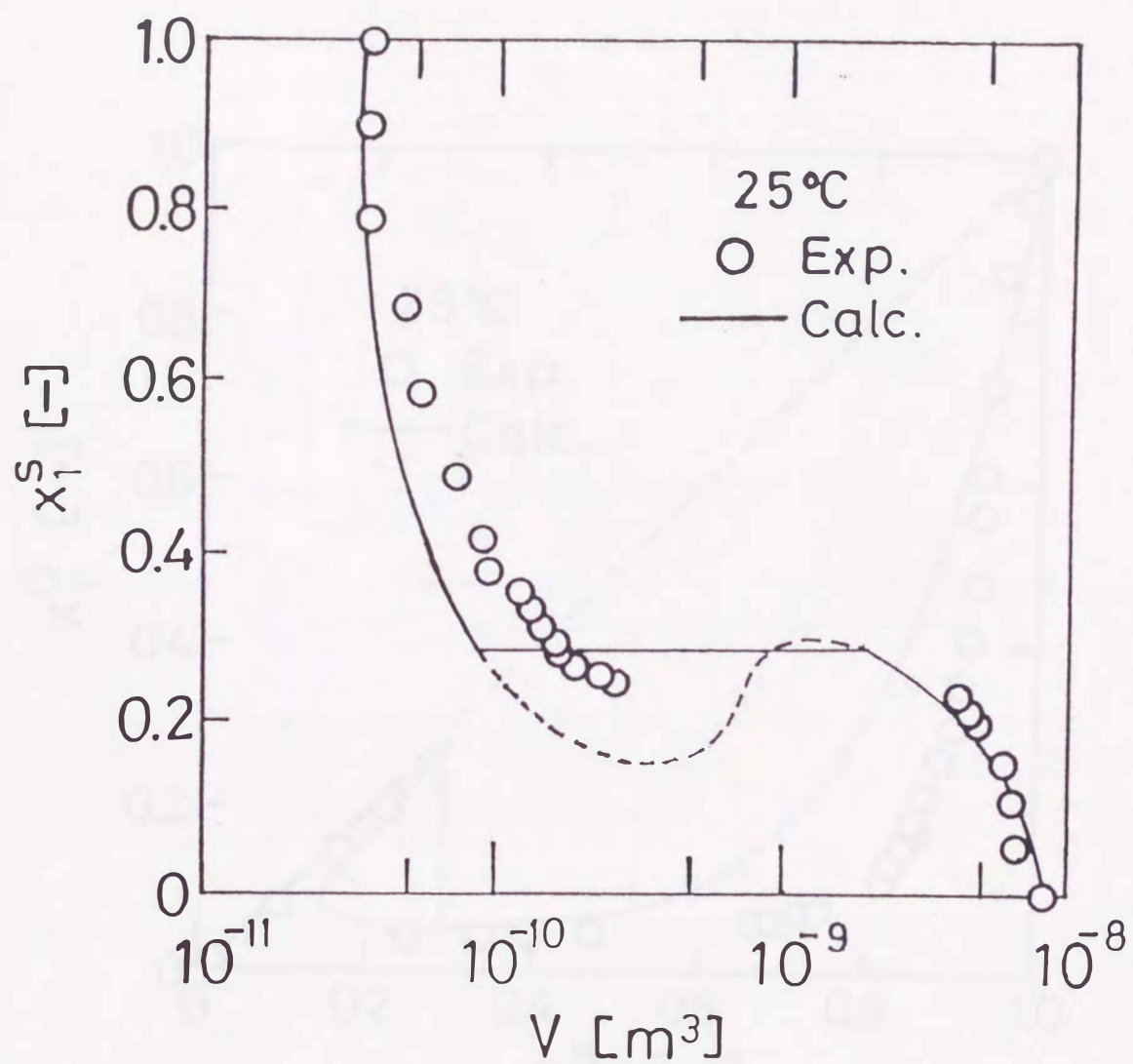


Fig.4.8 Mole fraction of ethanol(1) inside
sumikagel S-50 in ethanol(1)-water(2)
mixtures at 25°C

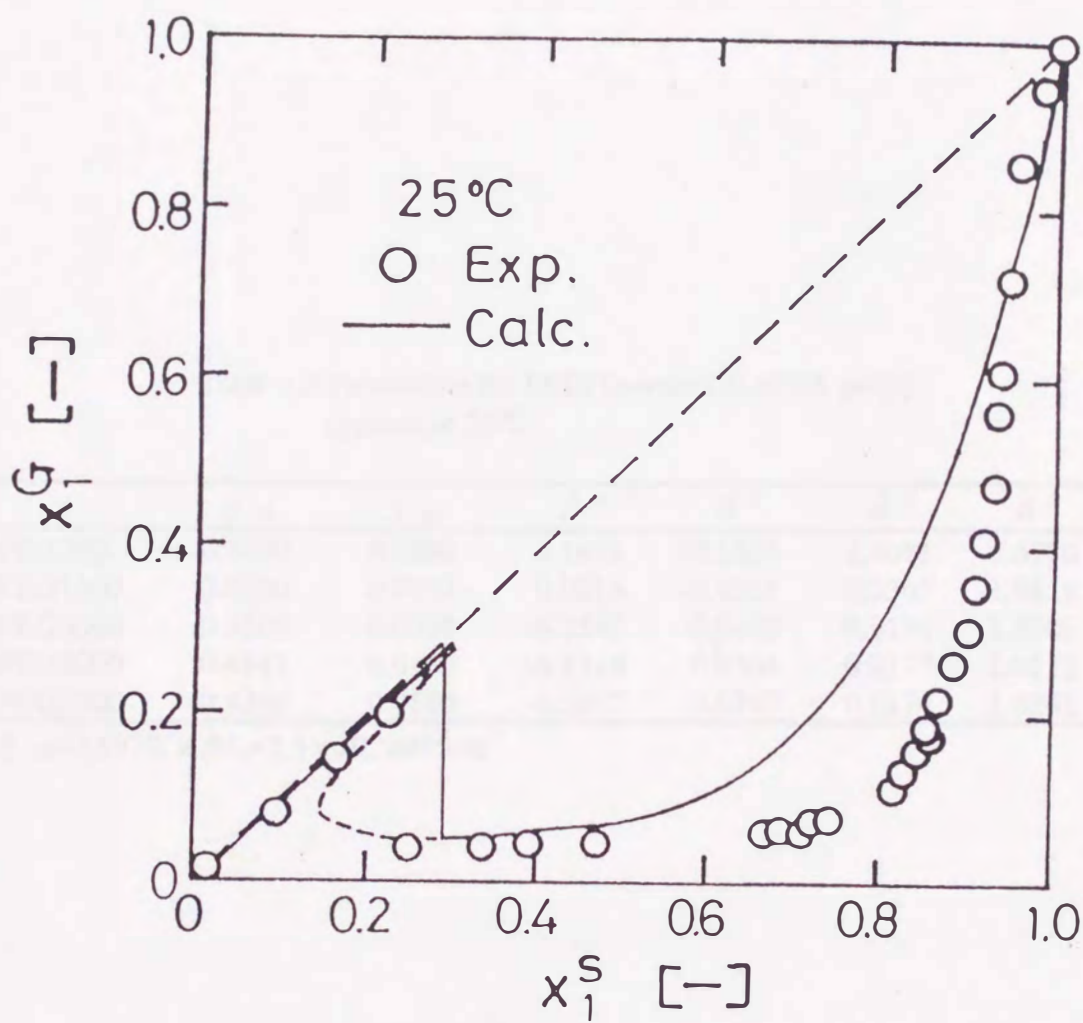


Fig.4.9 Mole fraction of propanol(1) inside
 sumikagel S-50 in propanol(1)-water(2)
 mixtures at 25°C

Table 4.2 Parameters for PEG(1)-water(2)-NIPA gel(3)
systems at 25°C

	χ_{12}	χ_{13}	β^0	β^1	β^2	β^3
PEG200	-0.5000	0.0800	0.1871	-0.1682	1.4011	-5.6770
PEG1000	0.0100	0.0757	0.0216	-0.8511	0.2365	-1.9618
PEG6000	0.3500	0.0090	-6.2547	0.0493	0.0188	1.8309
PEG2000	0.4141	0.0180	-6.1316	0.0304	0.0177	1.8512
PEG5000	0.4260	0.0180	-6.2017	0.0343	0.0174	1.8261

$\chi_{23}=0.5979, \nu / N_A=1.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

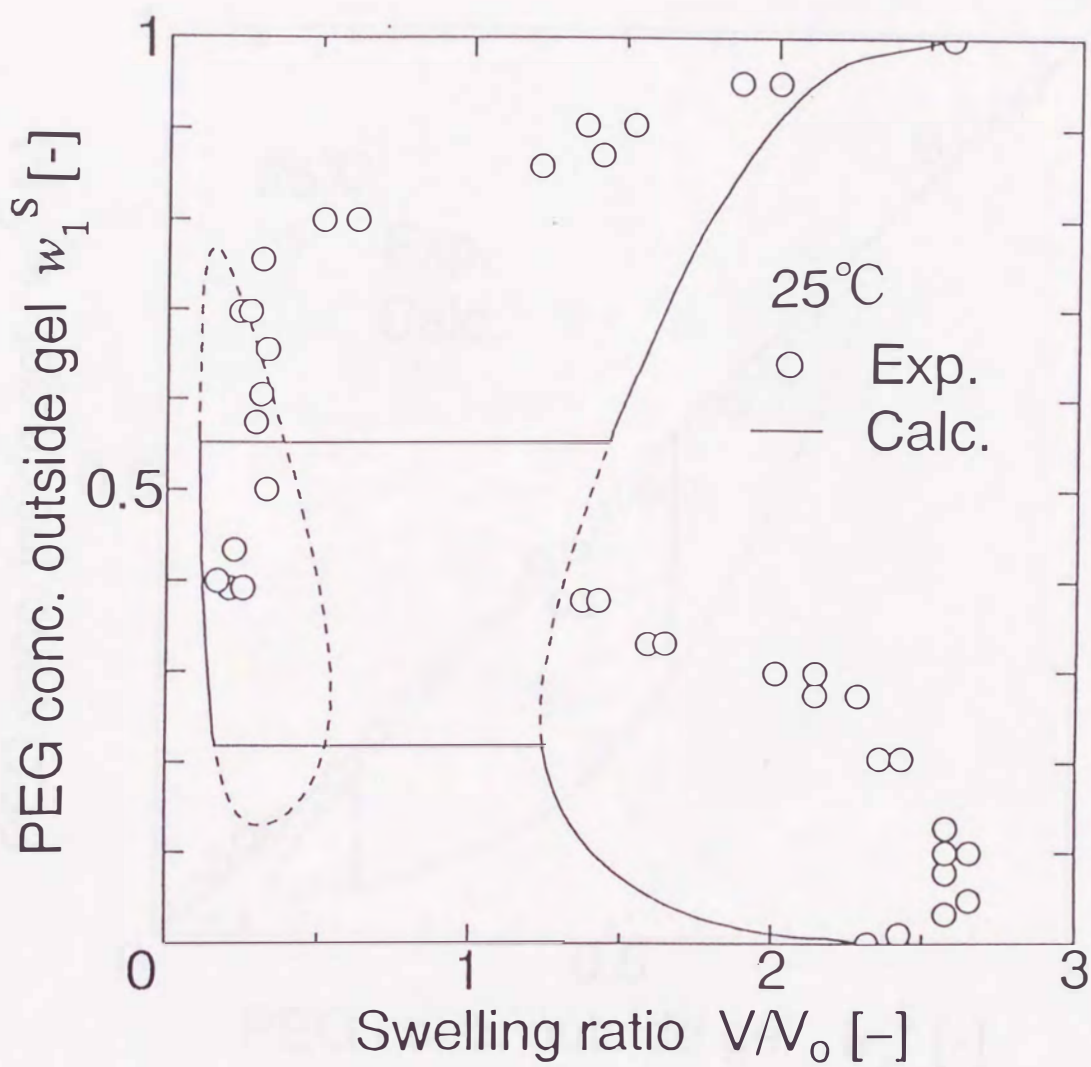


Fig.4.10 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in PEG200(1)
-water(2) mixtures at 25°C

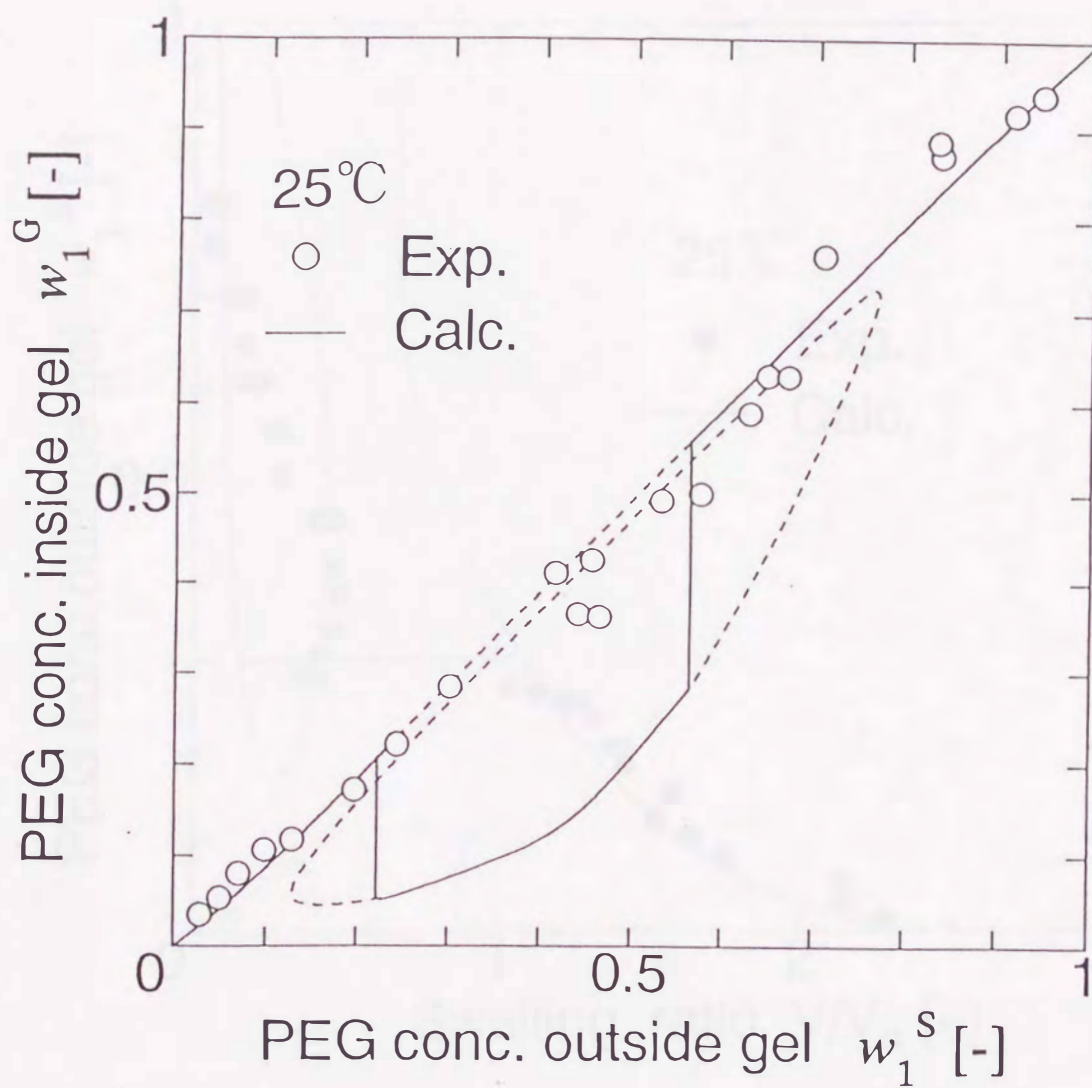


Fig.4.11 Concentration of PEG200(1) inside NIPA gel
in PEG200(1)-water(2) mixtures at 25°C

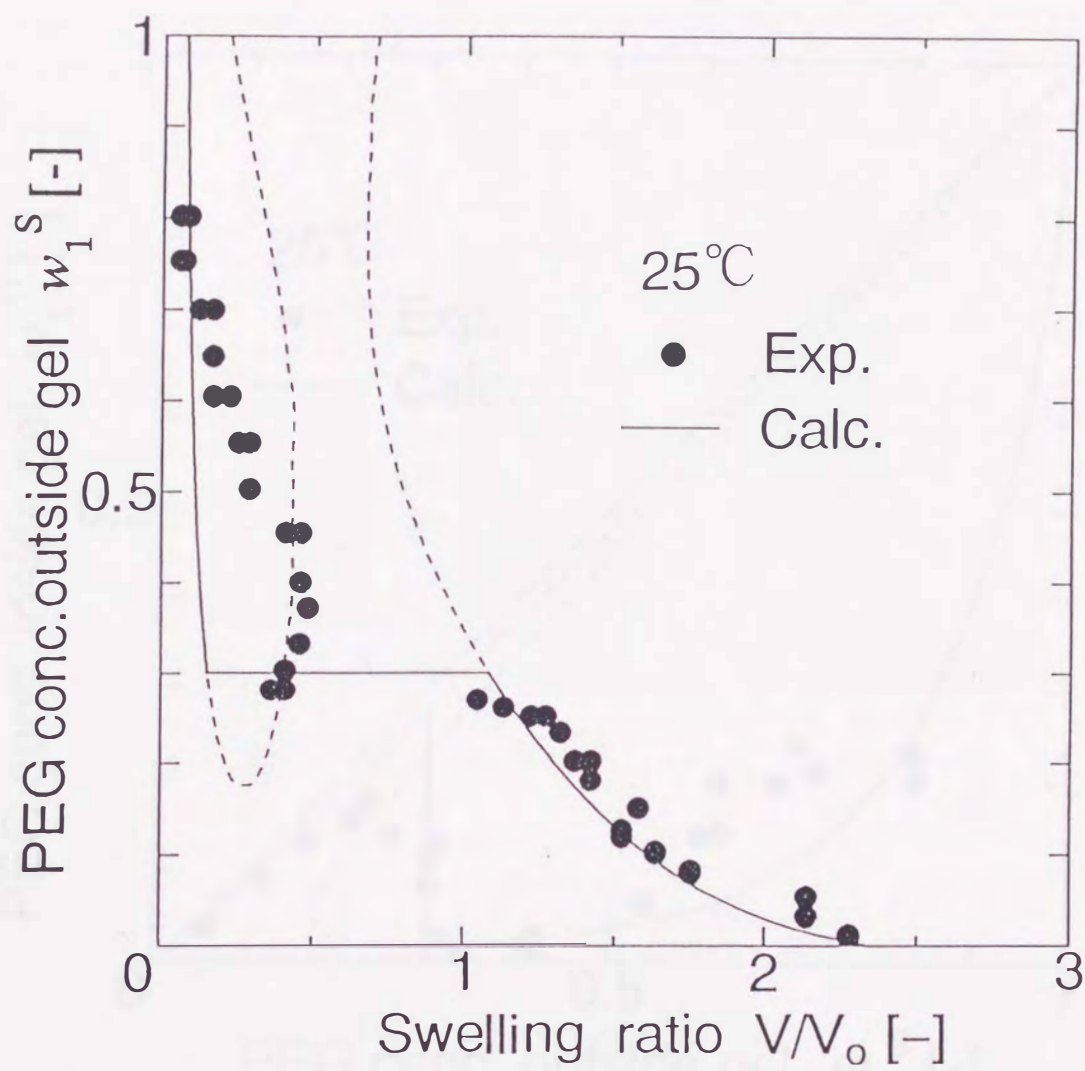


Fig.4.12 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in
PEG1000(1)-water(2) mixtures at 25°C

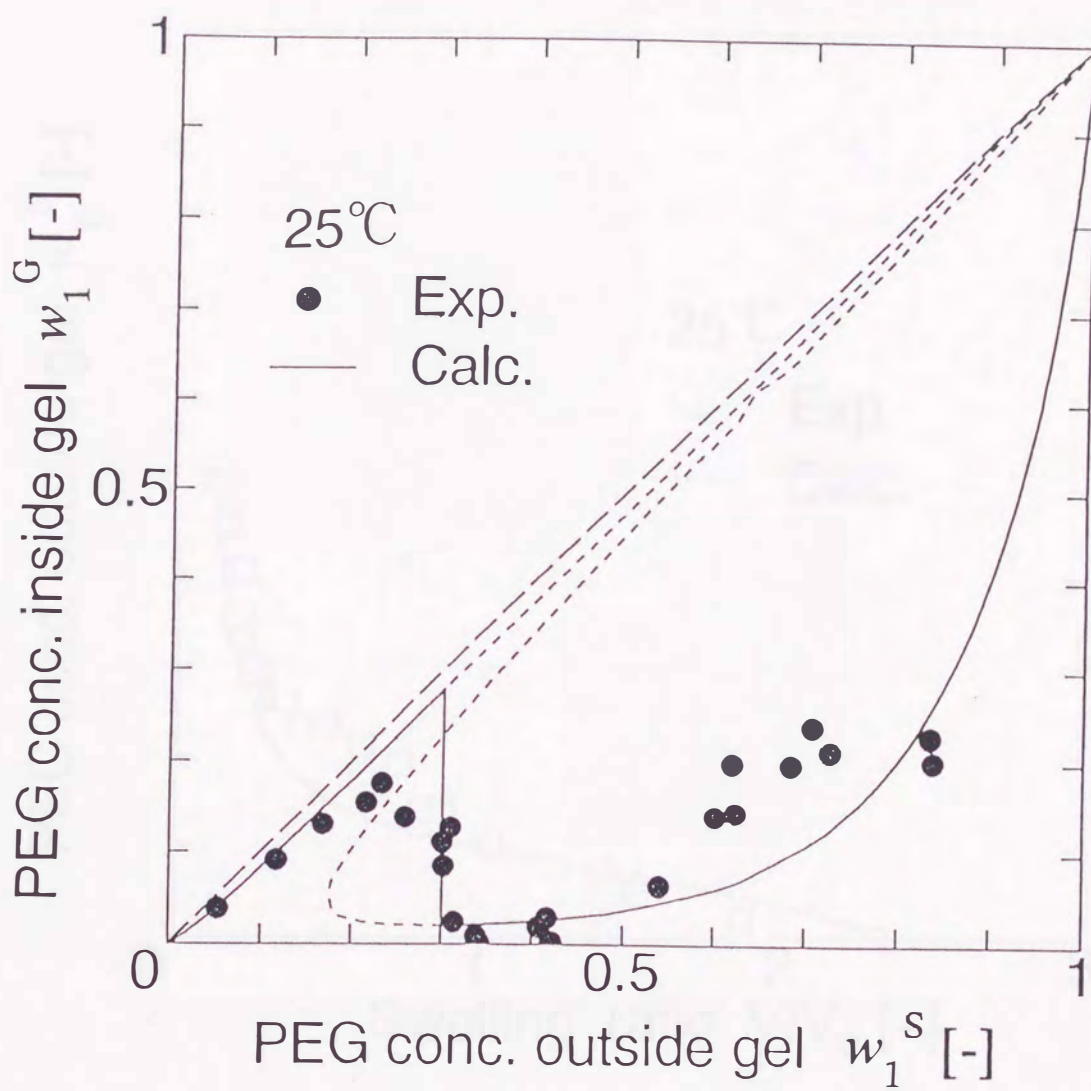


Fig.4.13 Concentration of PEG1000(1) inside NIPA gel
in PEG1000(1)-water(2) mixtures at 25°C

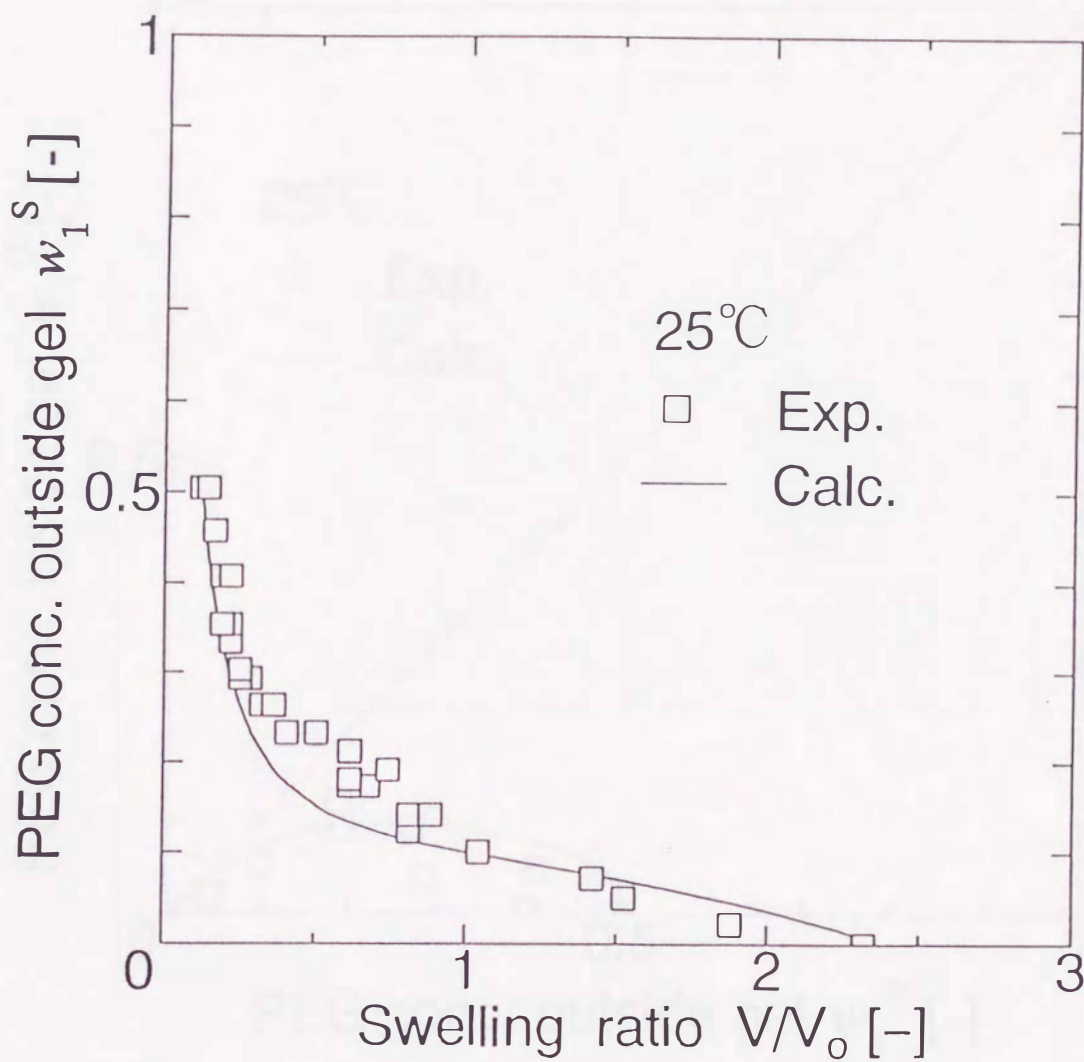


Fig.4.14 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in
PEG6000(1) -water(2) mixtures at 25°C

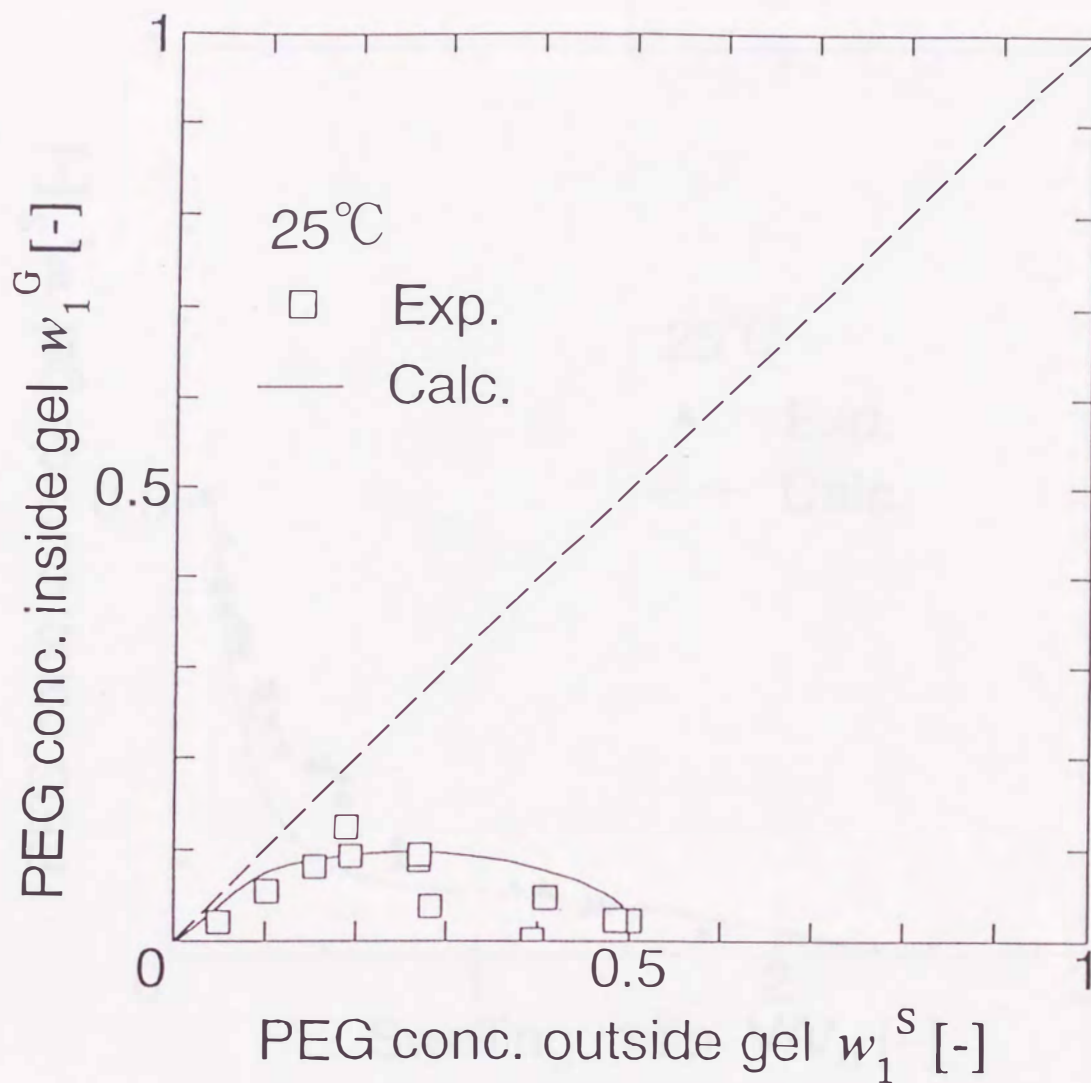


Fig.4.15 Concentration of PEG6000 inside NIPA gel
in PEG6000(1)-water(2) mixtures at 25°C

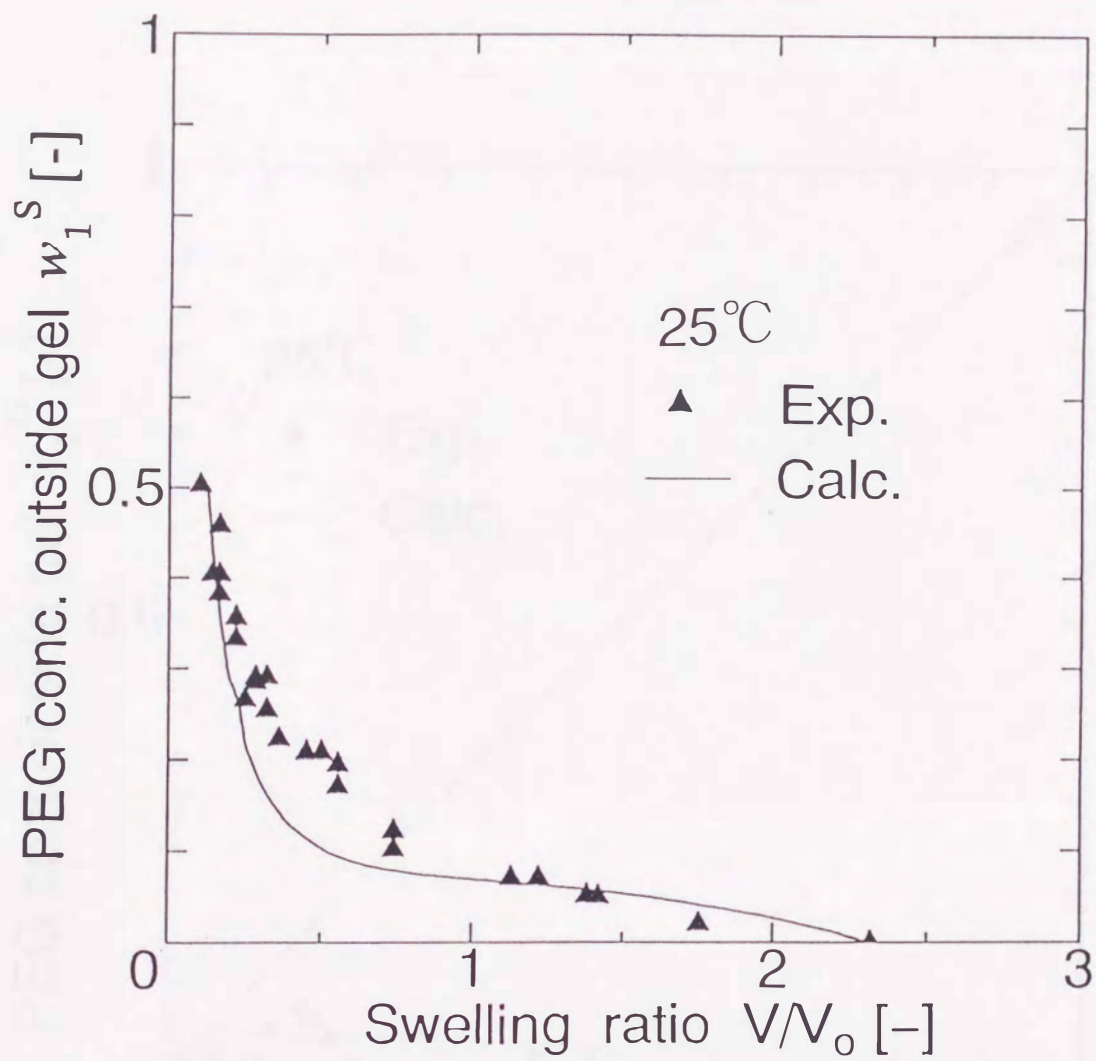


Fig.4.16 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in
PEG20000(1) -water(2) mixtures at 25°C

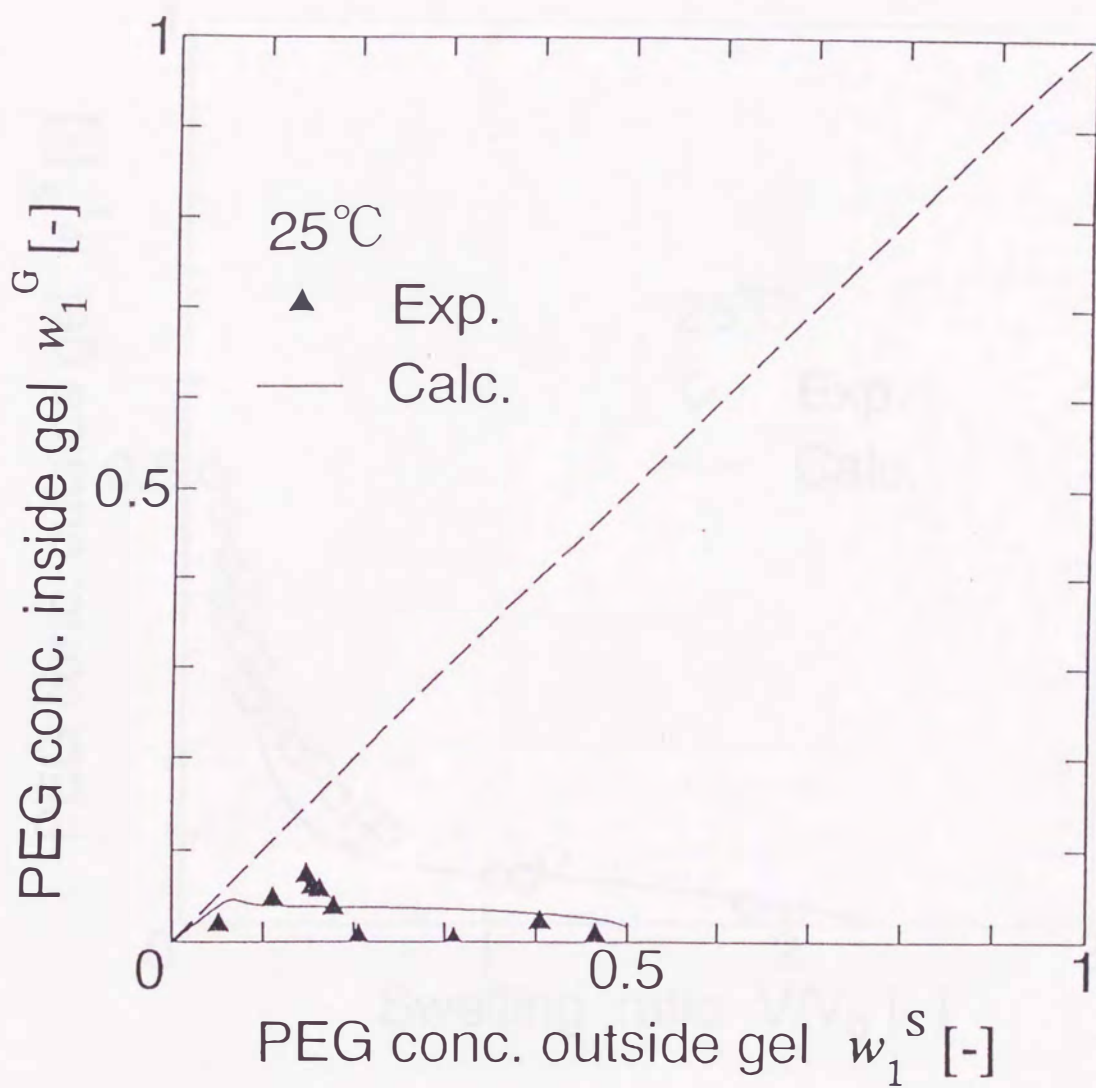


Fig.4.17 Concentration of PEG20000 inside NIPA gel
in PEG20000(1)-water(2) mixtures at 25°C

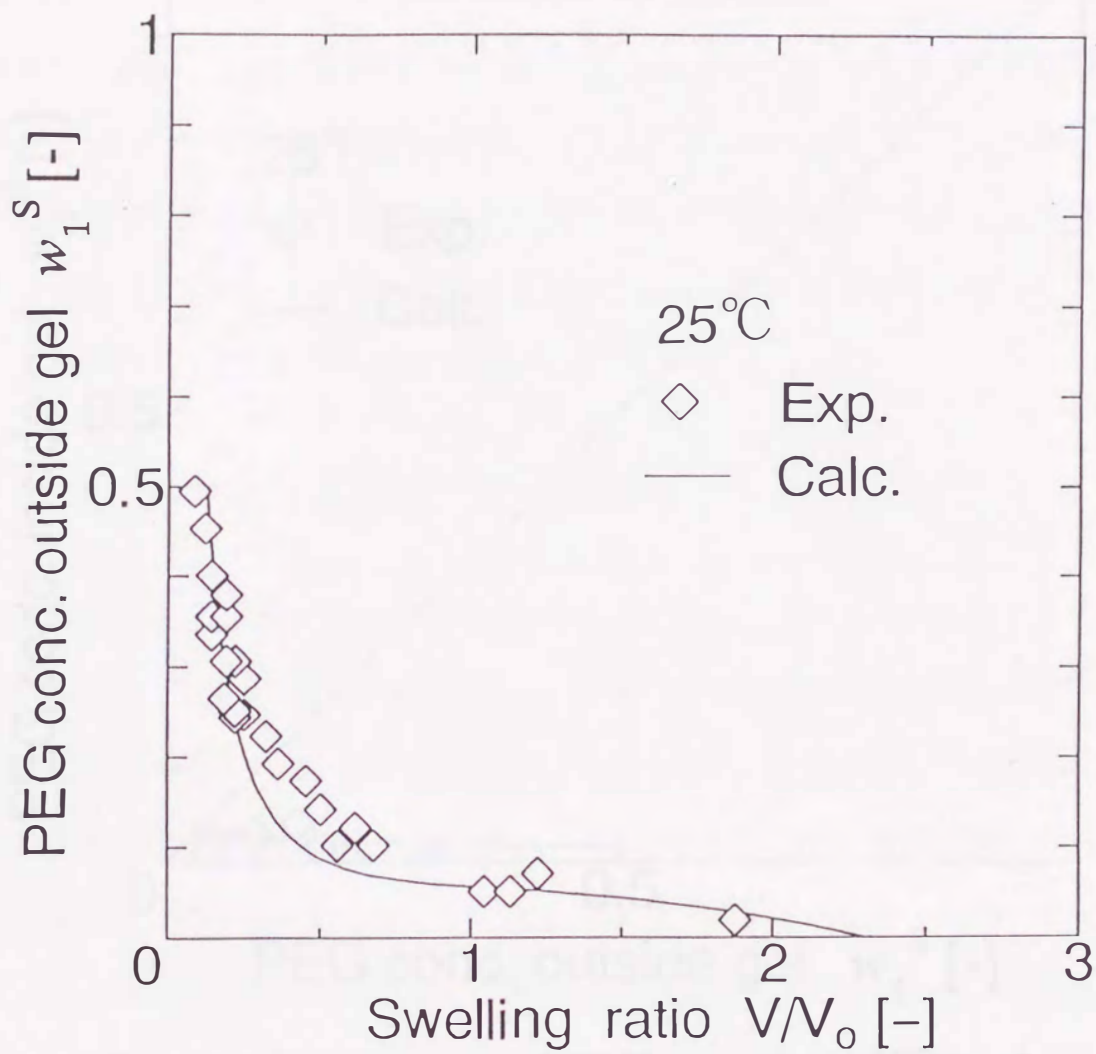


Fig.4.18 Swelling ratio V/V_o of NIPA gel in
PEG50000(1) -water(2) mixtures at 25°C

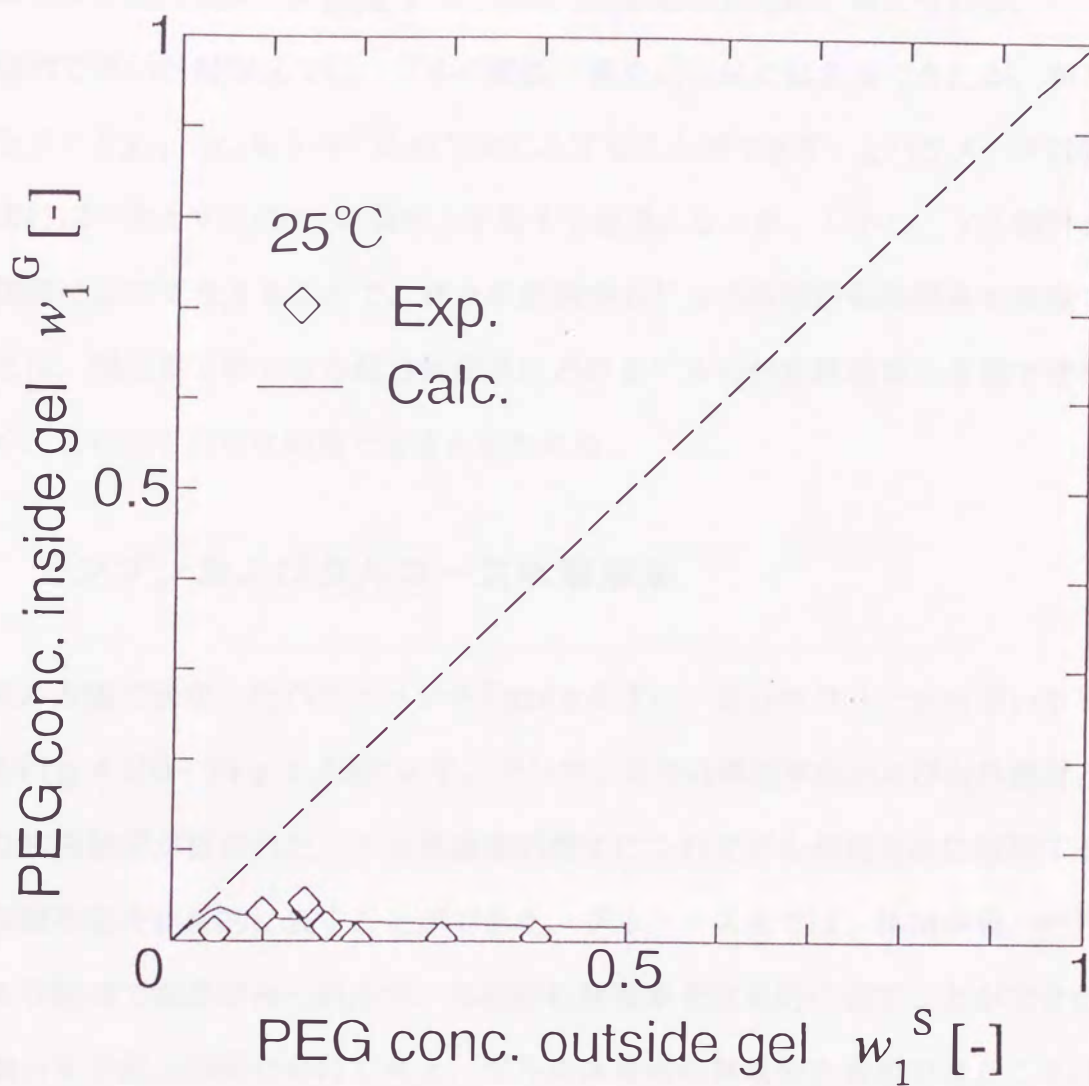


Fig.4.19 Concentration of PEG50000 inside NIPA gel
in PEG50000(1)-water(2) mixtures at 25°C

定性的にはゲルの膨潤挙動および相転移を表せたが、計算値と実験値はかなりの差があった。内外濃度も計算値と実験値はかなりの差があり、高濃度域におけるPEGの選択的吸収を表現できなかった。これは、ゲルに関するパラメータ v/N や、ゲルと水の相互作用パラメータ χ_{23} をすべての系で同じとしたためと考えられる。

本研究で用いた相関式では、ゲルの膨潤平衡を定性的には表現できたが、相互作用パラメータ χ_{12} 、 χ_{13} をすべての系で同じとすることができず、 χ パラメータは物質が決まれば一定とするFloryの仮定と矛盾する結果となった。しかし、ゲル網目を主鎖と側鎖に分けて考えることで、種々の溶液中のゲルの体積相転移現象を表現できたことは、現在までのところ混合溶媒系におけるゲルの相転移現象を表現できた例はなく、きわめて有用な結果であると思われる。

(b) デンプンおよびグルコース水溶液系

前項の方法で決定したパラメータをTable 4.3に、そのパラメータを用いた相関結果をFig. 4.20 – Fig. 4.23に示す。デンプン系では体積挙動および内外濃度とも良好な相関結果が得られた。ゲル外濃度が増すにつれてゲルが滑らかに収縮するという体積挙動を定量的に表すことができた。グルコース系では、体積挙動、内外濃度とも収縮域で誤差がみられたが、体積相転移現象を定量的に表すことができた。ゲル網目を主鎖と側鎖に分けて考え、ゲルの体積相転移現象を表現できたことは、これまで混合溶液系におけるゲルの相転移現象を表現できた報告例がないことを考えると、有用な結果であると思われる。

4.4 本章のまとめ

2成分混合溶液中の高分子ゲルの膨潤平衡を、Flory – Huggins式を用いて相関することを試みた。その際、相関精度を向上させるため、イオン基を有する親水性ゲルに関しては、高分子ゲル内の解離の濃度依存性を加味した式を提案した。疎水性

Table 4.3 Parameters for the solvent(1)-water(2)-NIPA gel(3)
systems at 20°C

	χ_{12}	χ_{13}	β^0	β^1	β^2	β^3
starch	0.47	0.18	-2.0902	-0.4559	0.0240	0.8078
glucose	0.05	0.22	-2.5058	-0.1124	0.0165	0.9916

$$\chi_{23}=0.5979, \nu/N_A=1.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$$

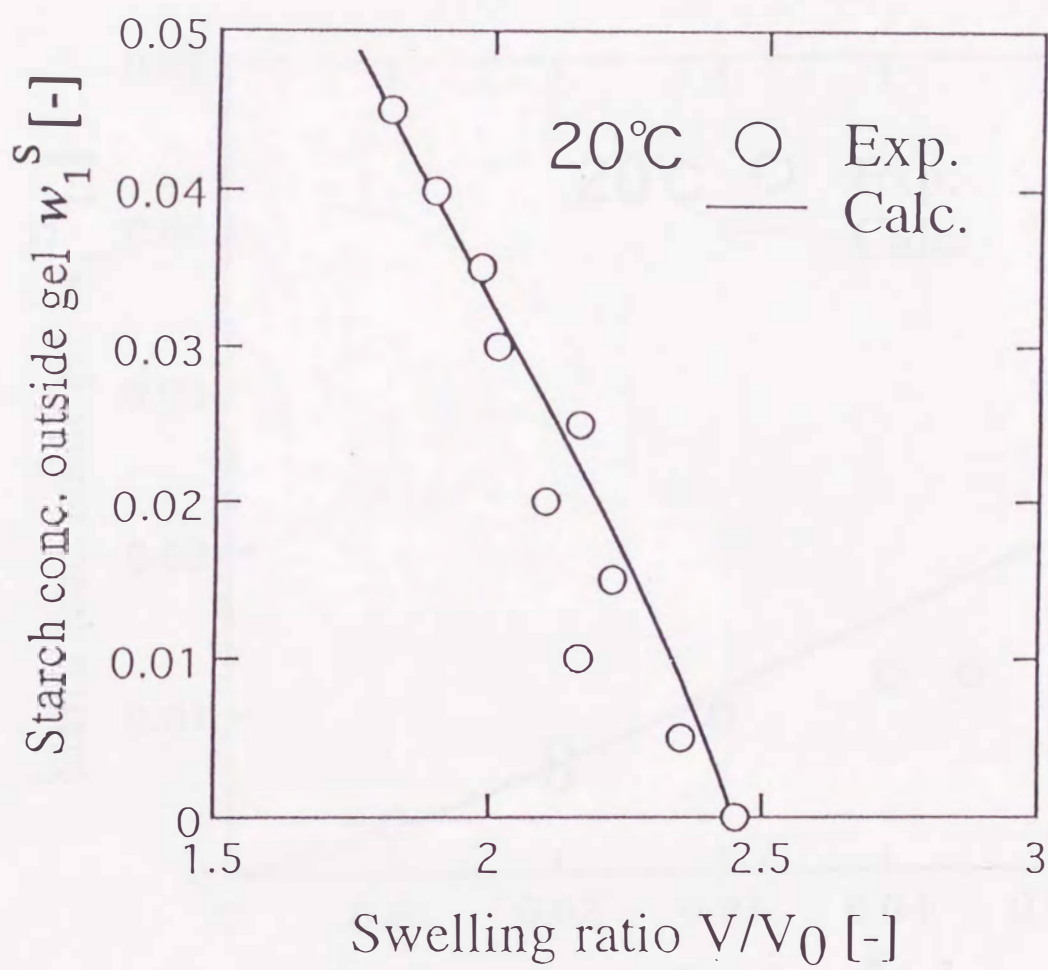


Fig.4.20 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in starch(1)
-water(2) mixtures at 20°C

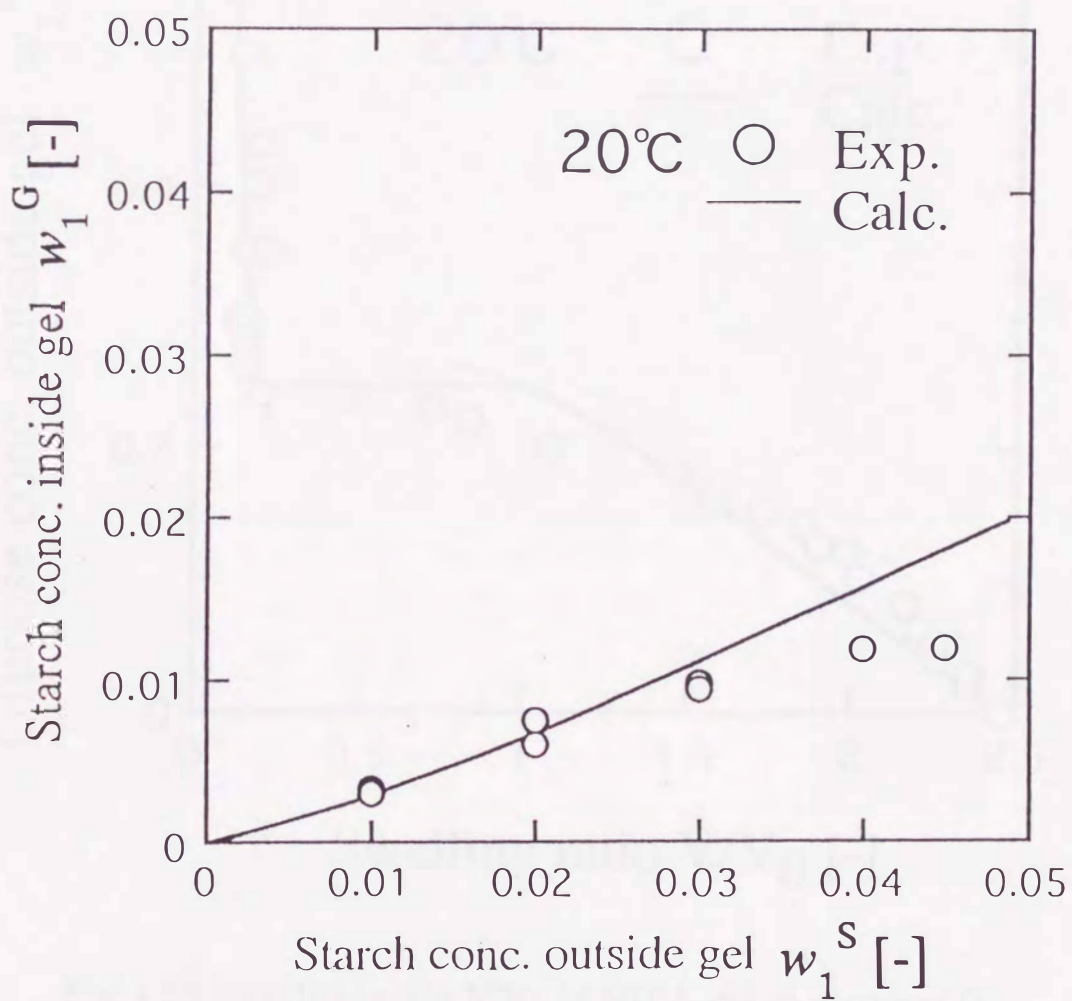


Fig.4.21 Concentration of starch(1) inside NIPA gel
in starch(1)-water(2) mixtures at 25°C

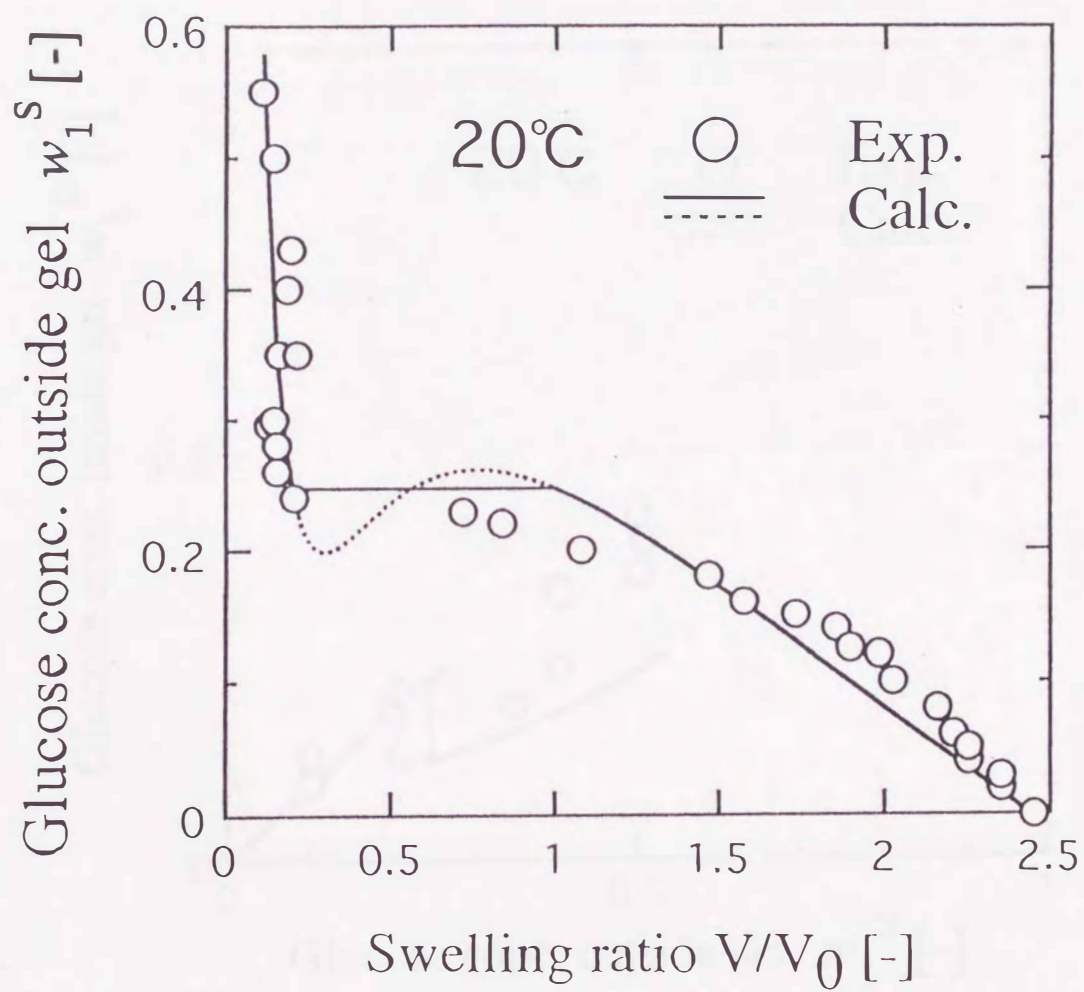


Fig.4.22 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in glucose(1)
-water(2) mixtures at 20°C

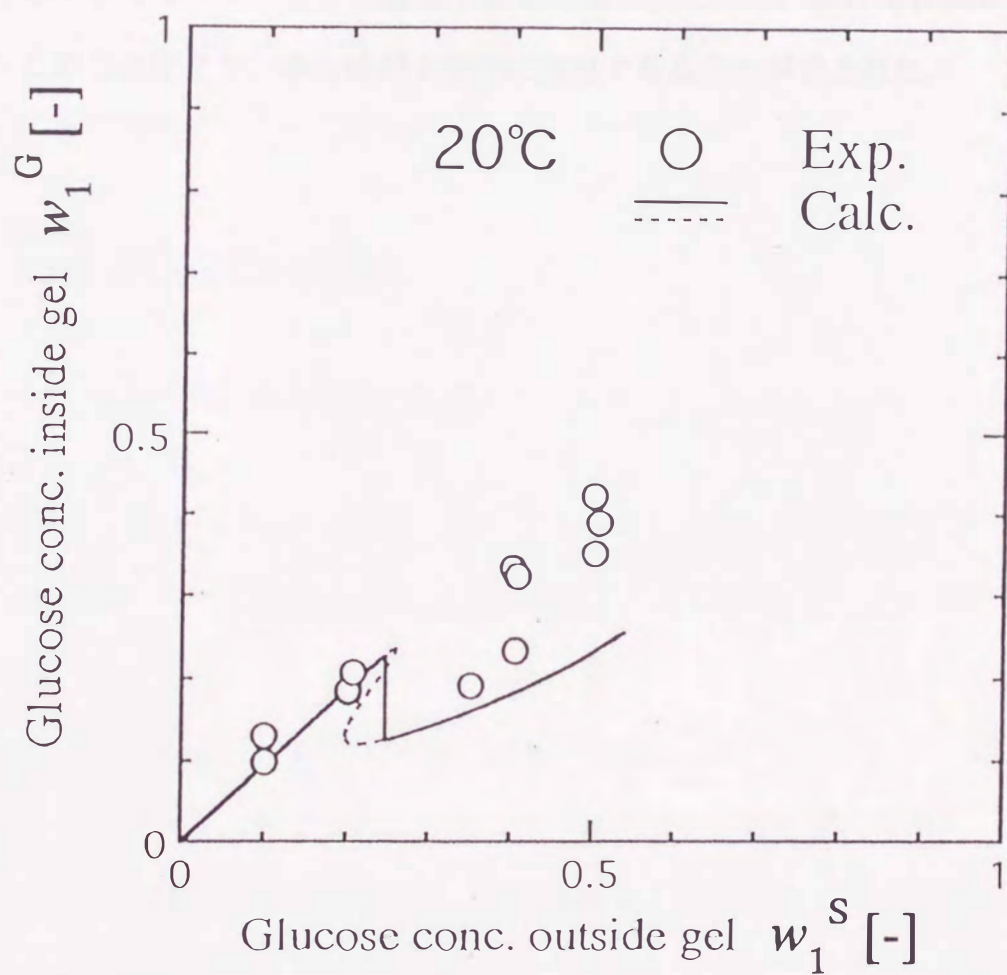


Fig.4.23 Concentration of glucose(1) inside NIPA gel
in glucose(1)-water(2) mixtures at 25°C

基を有する高分子ゲルに関しては、水と網目の側鎖間の水素結合を考慮した高分子溶液モデルを提案した。アルコール水溶液中の親水性のスミカゲルS-50の膨潤平衡を相関したところ、ゲルの内外濃度も含めて良好な相関結果が得られた。また、ポリエチレングリコール、デンプンおよびグルコース水溶液中の疎水性のN-イソプロピルアクリルアミドゲルの膨潤平衡を相関したところ、良好な相関結果が得られた。このことにより、本方法が工学的に有用であることが示された。

第5章 ゲル網目孔径の推定

5.1 試料

本研究で用いたシリカ粒子は、日産化学工業社製のスノーテックス(Snowtex)XSである。ただし、市販品はシリカ濃度20.4wt%あり、安定剤として Na_2O が0.38%含まれている。報告されている粒径は5nm (4~6nm)である。

5.2 ゲルの膨潤平衡の測定

5.2.1 ゲル体積変化の測定方法

市販品(シリカ濃度20.3wt%)を水で希釈することにより、所定濃度 w_1^s (重量分率)のシリカ水溶液(100ml)を共栓付き三角フラスコ内に調整した。その溶液に長さ8.4mmに切ったゲルを入れ、恒温槽(32℃)中で膨潤平衡に到達させた。この際、ゲルをホットプレート上のシャーレにのせ、ゲルを収縮させた後三角フラスコに入れた。収縮させたゲルを入れたのは、シリカの平衡濃度と仕込み濃度を同じくするためと、シリカ水溶液中にゲルを沈ませ、水溶液と良く接触させるためである。ホットプレートの熱によるゲルの劣化が考えられたので、加熱したときとそうでないときとで純水中で比較してみたが、ゲル体積に違いはみられなかった。

次に、仕込み水溶液中のゲルをスポイトを用いて取り出し、それをL字型試験管に水溶液とともにいれ、試験管内のゲルの直径 d を平衡状態(25℃)のまま実体顕微鏡で測定した。なお、ゲルの体積に比べてシリカ水溶液の容量が非常に大きい(約10000倍)ことから、仕込みと平衡時のシリカ水溶液濃度は同じであると近似した。測定は20~34℃で行った。

5.2.2 ゲル内外濃度の測定方法

以下に、シリカ水溶液の濃度測定の手順を示す。

- [1] 体積測定の時と同様に三角フラスコに所定濃度のシリカ水溶液(200ml)を作り、それを2つのポリスチレン容器(100ml)に分けた。
- [2] そのシリカ水溶液に、合成時の長さ8.4mmと2.8mmに切った2つのゲルサンプルを入れた。その際ゲルは、70℃の乾燥器で3日間、減圧乾燥器で3日間乾燥させ重量を測定したものをを用いた。
- [3] [2]の容器をそれぞれ恒温槽(32℃)中で平衡になるまで静置した。
- [4] 平衡到達後、シリカ水溶液中からゲルを取り出し遠心分離機(日立工機製)でゲル表面についているシリカ水溶液を取り除き、ろ紙で軽く拭いた後、恒量にしたビーカーにそれぞれ入れた。遠心分離機の条件設定は、予備実験を行い最適と思われる条件を求めた。その結果より、回転数500rpm、時間3分で行った。
- [5] ビーカーを70℃の乾燥器で4日間、減圧乾燥器で3日間乾燥させ、ゲル中の水だけを取り除き、そのときのゲルの重さをそれぞれ測定した。

以上の測定値より、ゲル内のシリカ濃度および表面吸着量 $[g/cm^2]$ を求めた。

$$W^T = S q + V w \quad (5.1)$$

ここで、 $W^T[g]$ はゲル表面とゲル内のシリカの総重量、 S はゲルの表面積、 q はゲル単位面積当たりのシリカの吸着量 $[g/cm^2]$ 、 V は平衡後のゲル体積 $[cm^3]$ 、 w はゲル単位体積当たりのシリカの重量 $[g/cm^3]$ である。 W^T は実測値を与え、 S と V は幾何学的に算出した。大小2つのゲルで式(5.1)の物質収支式を連立することによりゲル内濃度を算出した。またゲル外のシリカ水溶液濃度は、ゲルの体積に比べてシリカ

水溶液の容量が非常に大きい(約100倍)ことから、仕込みと平衡時のシリカ水溶液濃度は同じであると近似した。測定は32~33℃で行った。

5.2.3 測定結果¹⁸⁾

前項の実験方法による測定結果(温度20~34℃)を、Table 5.1およびFig. 5.1に示す。これより温度が上昇するにつれてゲル体積が減少した。これは、NIPAゲルが高温収縮型の感温性のゲルであるためである。また、一定温度のとき、シリカ水溶液の濃度が増すにつれてゲル体積は減少した。これは、ゲル外の浸透圧の効果によるためであると思われる。

シリカ水溶液中のゲル体積とゲル内外のシリカ濃度比の関係をTable 5.2およびFig. 5.2に示す。これより温度または濃度の増加により、ゲル内のシリカ濃度は低くなることがわかった。これは温度または濃度が高くなるほどゲル体積(網目孔径)が小さくなるため、5nmのシリカ粒子がゲル外に排除されたものと思われる。さらにシリカ粒子は、ゲルの膨潤率 $V/V_0 = 0.7$ でゲル外に完全に排除された。

5.3 ゲル網目孔径の推定

5.3.1 Peppasらのモデルの適用

本研究では、ゲルの網目孔径の変化による溶質浸入量をPeppasらのモデル³⁰⁾に基づき考察した。ゲルの網目孔径は、構成する高分子鎖の非摂動末端間距離に伸縮率 α をかけることにより求められる。つまり、理想状態におけるゲルの架橋点間高分子鎖の長さ ξ と未架橋の高分子鎖の末端間距離は、等しいと仮定されている。

$$\xi = \alpha \langle \bar{r}_0^2 \rangle^{1/2} \quad (5.2)$$

Table 5.1 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in snowtex XS(1)
-water(2) mixtures

5[wt%]		10[wt%]		15[wt%]	
T	V/V_0	T	V/V_0	T	V/V_0
[°C]	[-]	[°C]	[-]	[°C]	[-]
20	2.8768	20	2.8768	20	2.3520
25	2.4514	25	2.4514	25	1.9813
30	1.7305	29	1.8952	30	1.1669
32	0.9381	32	0.8860	32	0.9381
34	0.9932	34	0.9922	34	0.8860

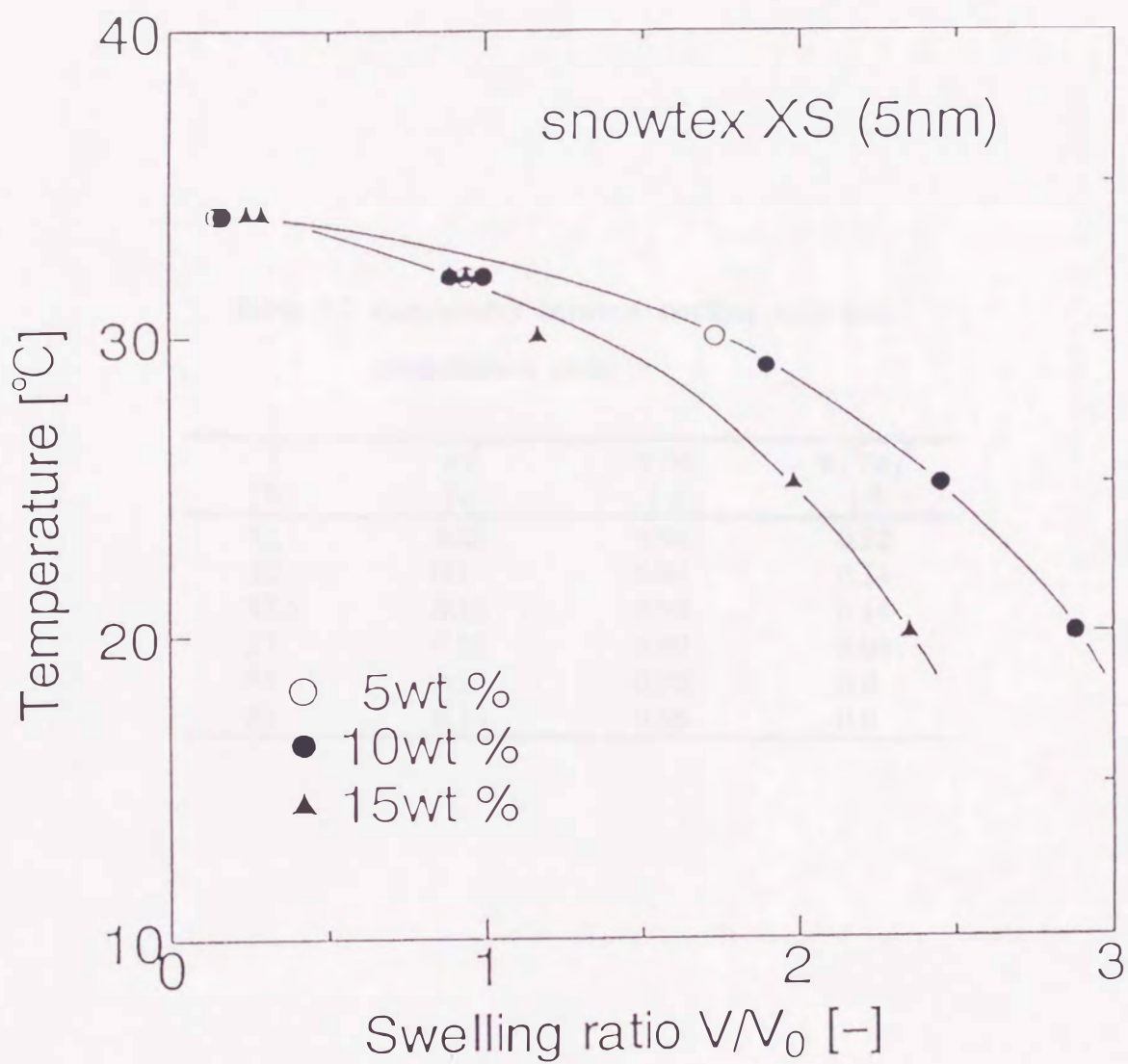


Fig.5.1 Swelling ratio V/V_0 of NIPA gel in
snowtex(1)-water(2) solution

Table 5.2 Relationship between swelling ratio and concentration ratio

T [°C]	w_1^s [-]	V/V_0 [-]	w_1^G/w_1^s [-]
32	0.05	0.96	0.22
32	0.1	0.94	0.14
32.5	0.10	0.90	0.14
33	0.05	0.80	0.06
33	0.1	0.70	0.0
33	0.15	0.58	0.0

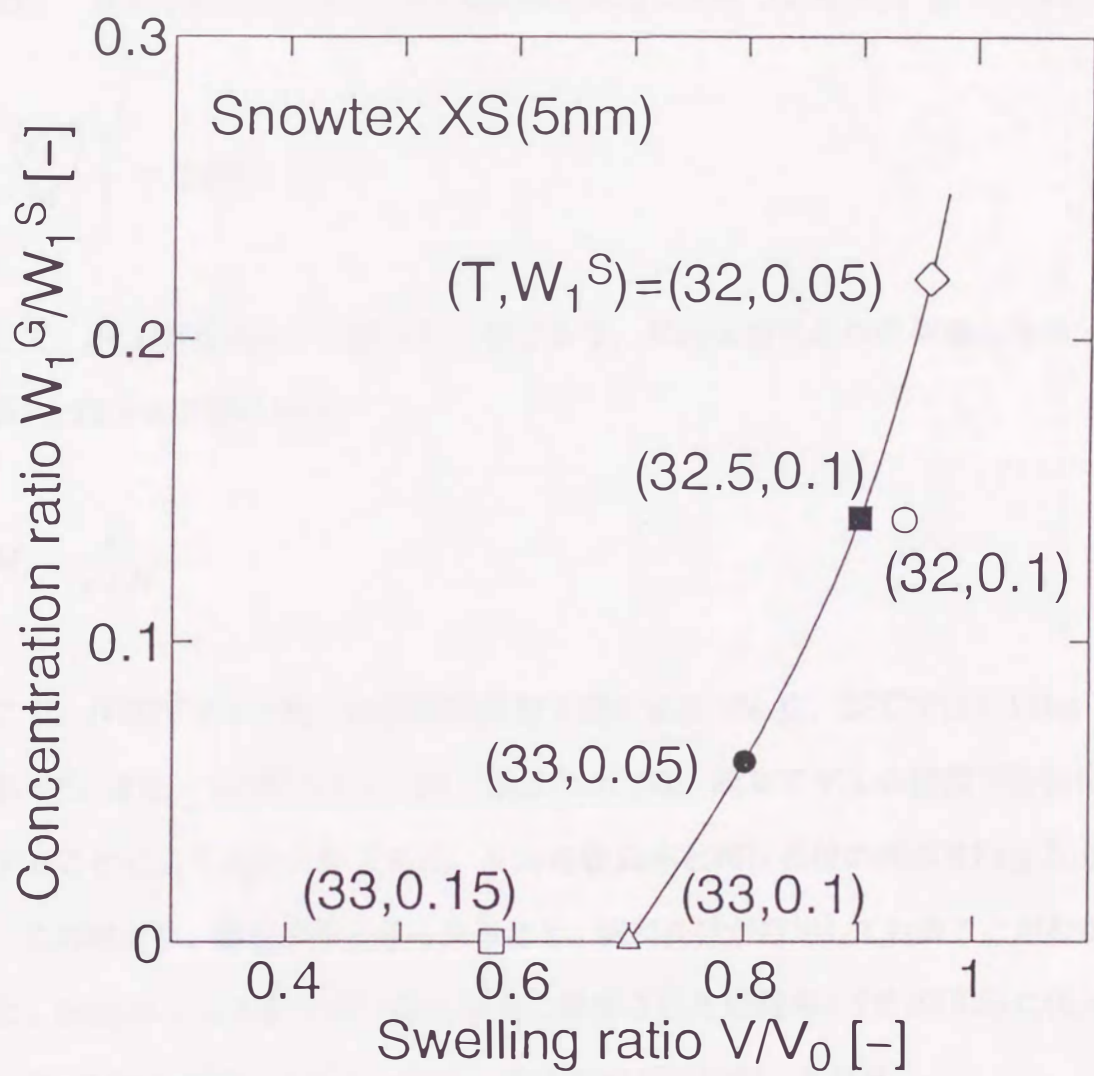


Fig.5.2 Relationship between swelling ratio and concentration ratio

ここで、 $\alpha = \phi^{-1/3}$ 、 $\phi = V_p / V$ であり、乾燥、膨潤時のゲルの体積 V_p 、 V は実測値より与えた。また $V_p = 0.07 V_0$ であり、 V_0 は合成時のゲル体積である。本研究で合成したゲルはハイドロゲルであり、25℃でゲル化させた。したがって、末端間距離は25℃、水中におけるNIPA高分子鎖の固有粘度にもとづいた次式²⁾より計算した。

$$\left(\frac{\langle \bar{r}_0^2 \rangle}{M_c} \right)^{\frac{1}{2}} = 2.65 \times 10^{-2} \quad (5.3)$$

ここで、 M_c はNIPA高分子鎖の分子量であり、単位体積当たりの架橋点間高分子鎖の数 ν と以下の関係にある。

$$M_c = \frac{\rho}{\nu / N} \quad (5.4)$$

ここで、 N はアボガドロ数、 ρ はNIPA高分子鎖の密度であり、25℃では 1.116 g/cm^3 である⁶⁾。また、 $\nu / N (= 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3)$ は、前章でゲルの膨潤平衡関係を相関することにより求めた値である。ゲルの膨潤率と網目孔径の関係をFig.5.3に示す。この図より、膨潤率が大きくなるほど、網目孔径が増加していることがわかる。また、5nmのシリカ粒子がゲルに完全に排除された膨潤率0.7を式(5.2)に代入すると、 $\xi = 4.9 \text{ nm}$ が得られることから、式(5.2)の妥当性が示された。

5.3.2 溶質サイズと排除限界

まず、ゲルによる溶質の排除限界を知るために、PEG水溶液中のNIPAゲルの体積データより網目孔径 ξ を計算した。すなわち、 ξ とゲル内外のPEG濃度比(w_1^s 、 w_1^G はゲル外、ゲル内の重量分率)との関係をFig.5.4に示す。この図より $\xi < 4 \text{ nm}$ では、PEG200およびPEG1000は分子サイズが小さいため、わずかながらゲル内に侵入し

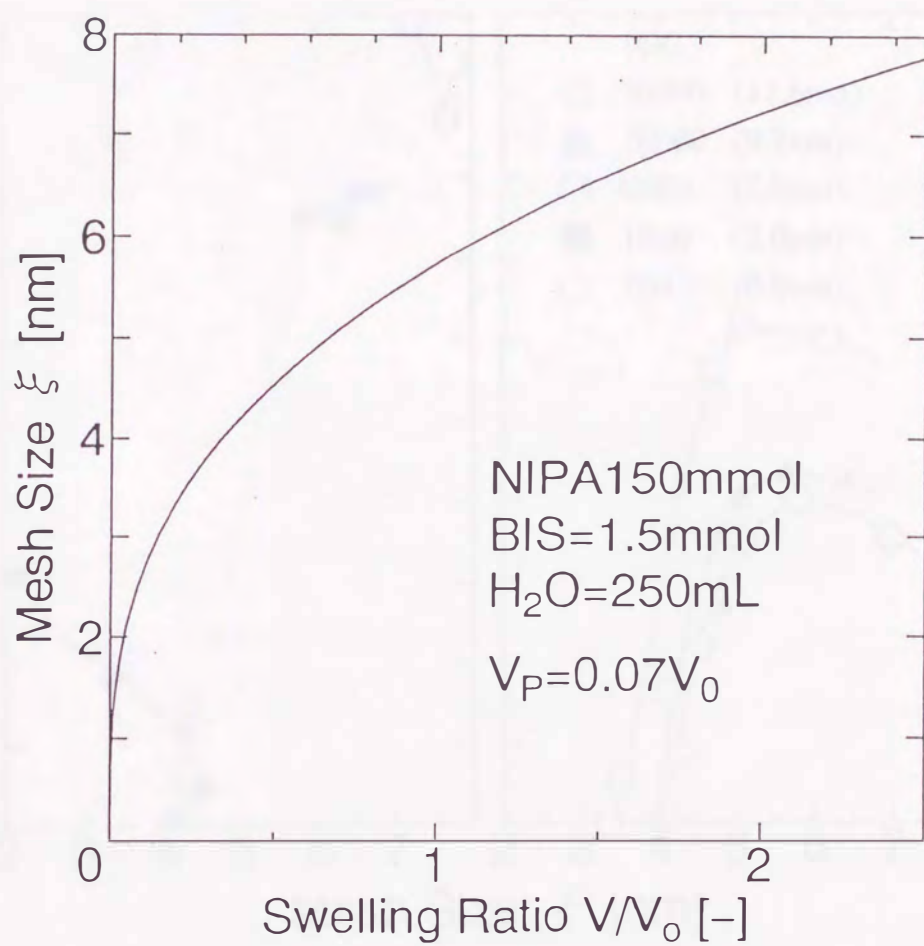


Fig.5.3 Relationship between swelling ratio and mesh size

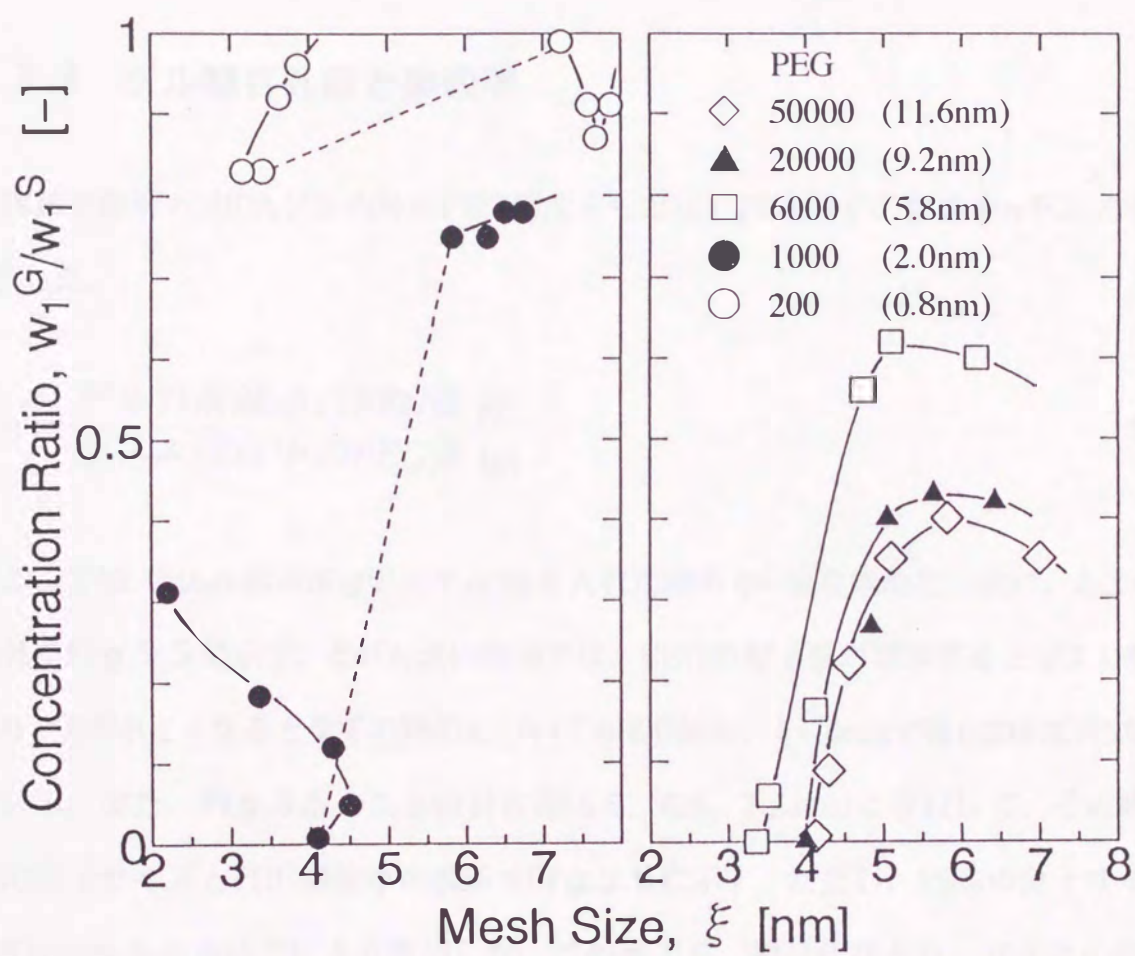


Fig.5.4 Relationship between mesh size and concentration ratio

ている。また、 w_1^G / w_1^S の値が1に近いのは膨潤率が小さいため侵入量が少なく、仕込み溶液中のPEGの量が多いためである。これに対してPEG6000では3.3nm、PEG20000以上では4nm以下のゲル内濃度はほとんど0に近いことから、PEG6000 (5.8nm)以上の分子は ξ が3.3nm以下で完全に排除されることが示される。

5.3.3 ゲル網目孔径と排除率

膨潤平衡時のNIPAゲル内外のPEG濃度をもとに、PEG分子の排除率 η を次式で定義⁵⁾した。

$$\eta = \frac{\text{ゲル外溶液中のPEG量 [g]}}{\text{仕込み溶液中のPEG量 [g]}} \quad (5.5)$$

ここでは、仕込み溶液30g中にゲル1gを入れた時の η の値を求めた。次に、 ξ と η の関係をFig.5.5に示す。 ξ が大きい領域では、PEGの分子量が増加すると η は大きくなり、 ξ が小さくなると全てのPEGについて η は増加し、 $\xi < 4\text{nm}$ では η はほぼ1になっている。また、Fig.5.5のある網目孔径(5.5、6.5、7.5nm)に着目して、その時のPEG分子サイズとPEG排除率の関係をFig.5.6に示す。ただし、PEGの分子サイズはKremerらの方法²⁰⁾により算出した。この図より、網目孔径と同一サイズのPEG分子であっても約20%がゲル内に侵入することがわかった。

5.3.4 溶質サイズと排除率

溶質の分子サイズと網目孔径の関係をFig.5.7に示す。シリカのようなrigidな分子では、網目孔径が分子サイズと同じ5nm付近で完全に排除されているが、PEGのようなsoftな分子は網目孔径と同一サイズであっても、ゲル内に侵入することがわかった。

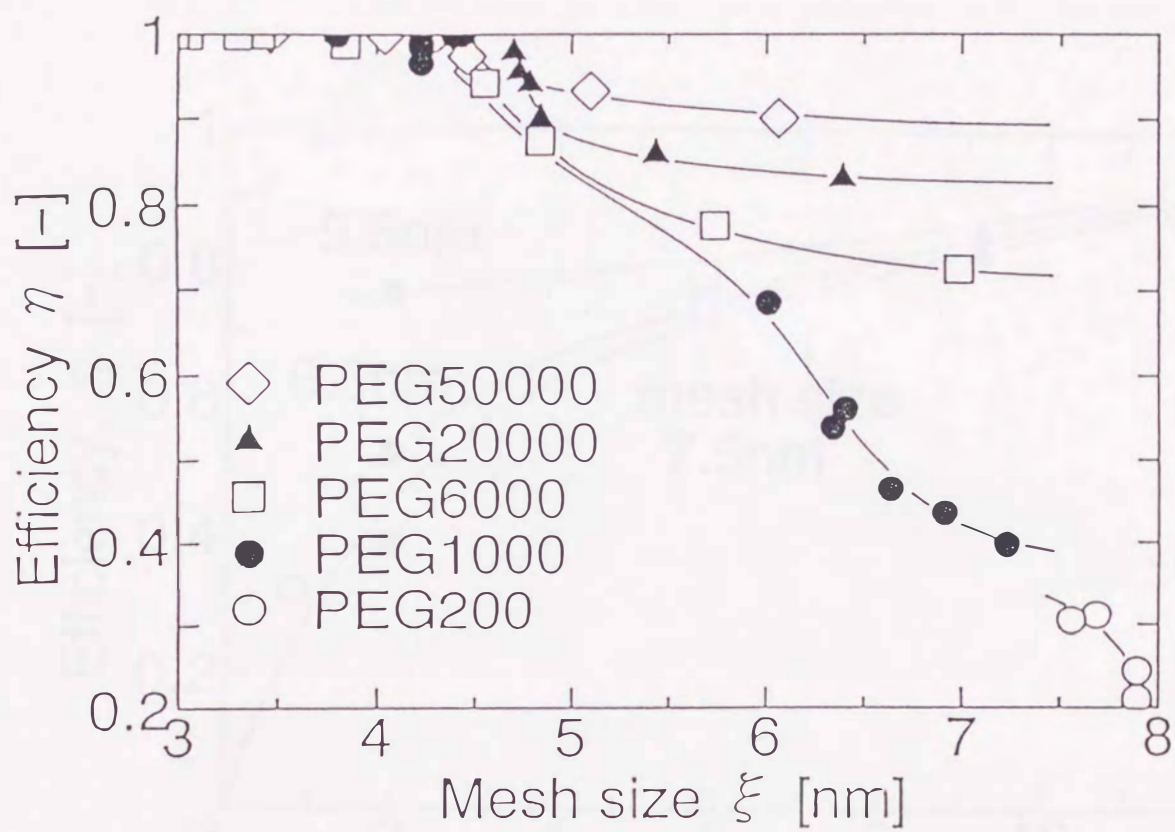


Fig.5.5 Relationship between mesh size and efficiency

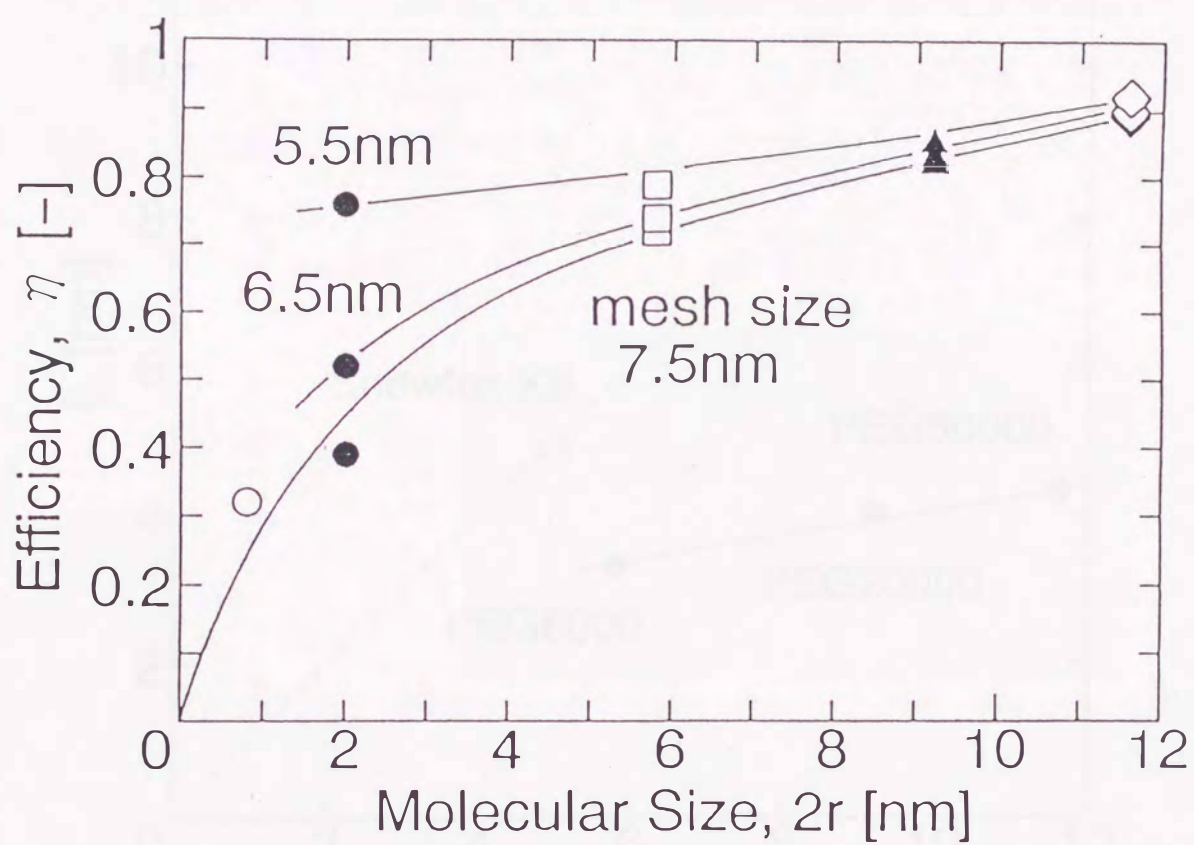


Fig.5.6 Relationship between molecular size and efficiency

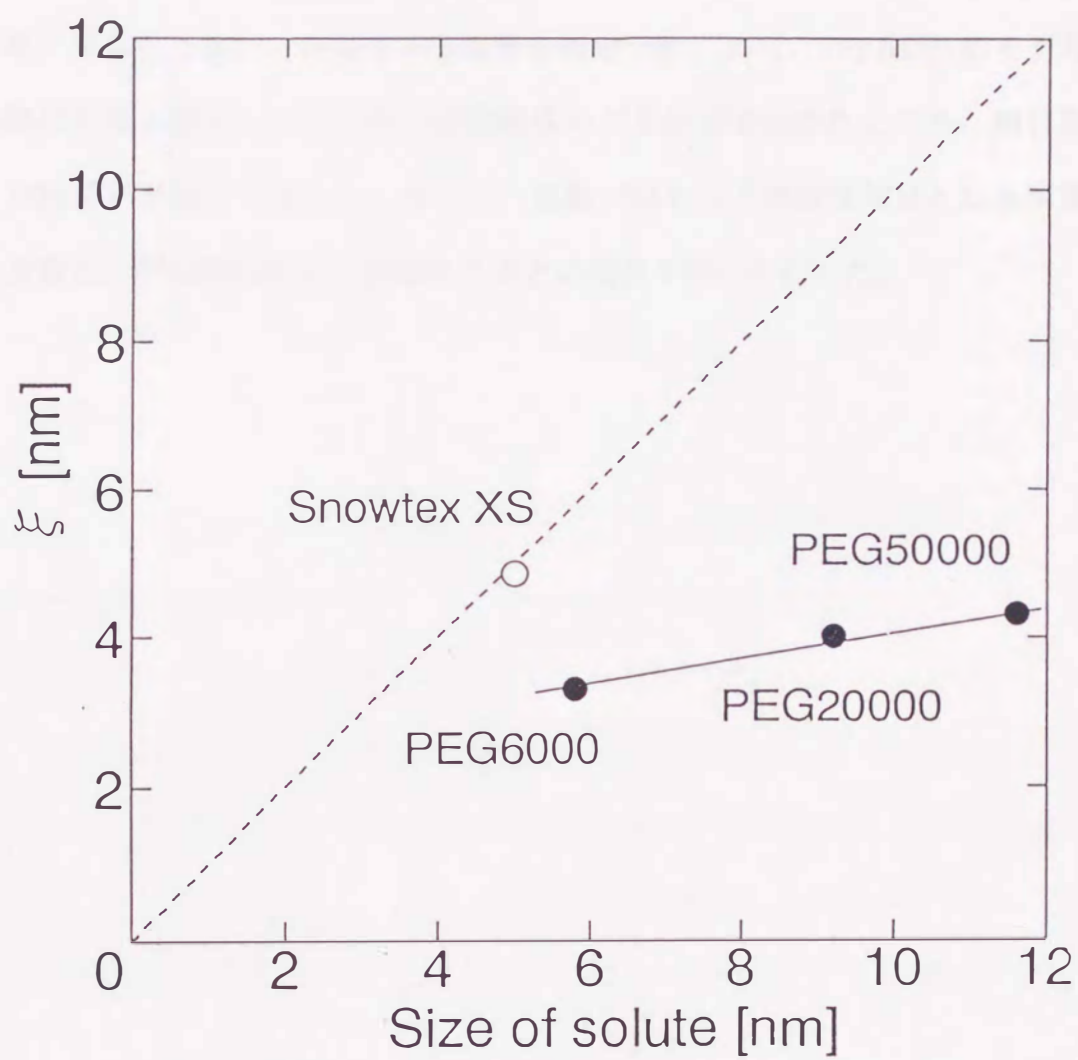


Fig.5.7 Relationship between size of solute and mesh size

5.4 本章のまとめ

粒径が既知のシリカ水溶液中のNIPAゲルの体積変化とゲル内外濃度を測定した。その際、シリカ水溶液濃度と温度を変化させることによって、ゲルの網目孔径を変化させ、ゲルによるシリカ粒子排除限界を測定した。また、Peppasらのモデルよりゲル網目孔径を推定しシリカ粒子排除限界のゲル体積を求めたところ、網目孔径とシリカ粒径が良好に一致した。さらに、濃縮プロセスで重要な知見となる溶質排除率を計算し、ゲル網目孔径と溶質サイズとの関係を明らかにした。

第6章 結言

本論文は、高分子ゲルを新しい機能性材料、特に分離材料として用いるための分子設計の基礎として、ゲル内およびゲル外の濃度も含めた系統的な膨潤平衡データを蓄積するとともに、工学的に有用な相関手法を提案したものである。本研究で得られた成果は、次のとおりである。

(1) 2成分混合溶液系（アルコール、オリゴマー、合成高分子および天然物水溶液系）の種類や濃度が、数種の高分子ゲルの体積変化に及ぼす効果を測定し、有用なデータを提出した。

高分子ゲルを分離材料として用いる際に、混合溶液系における高分子ゲルの膨潤平衡データが非常に重要となる。そこで、使用する溶質を低分子量から高分子量へと系統的に変化させて、親水性および疎水性ゲルの膨潤平衡データを測定した。その際、ゲル内およびゲル外の溶液濃度も測定した。測定は20～33℃の範囲で行った。これらの測定結果から、高分子ゲルの体積相転移にともなって、ゲル内外濃度が著しく変化していることが明らかになった。また、溶質の分子量が増加するにしたがって溶質のゲル内への浸入量が減少し、高分子ゲルが脱膨潤することがわかった。

(2) 電解質ゲルに関しては、ゲル内での解離の濃度依存性の式、非電解質ゲルに関しては、高分子の側鎖と水との水素結合の効果を表現する式を提案した。これにより、高分子ゲルの体積変化およびゲル内およびゲル外の濃度を良好に相関できた。

Flory-Huggins理論に基づいた化学ポテンシャル式を用いて、2成分混合溶液系における高分子ゲルの膨潤平衡の相関を試みた。その際、電解質ゲルに関してはゲル内での解離定数を表現するため、誘電率の関数とDebye-Huckelの極限式を加算

した濃度依存性のある相関式を提案した。また、非電解質ゲルに関しては、高分子の側鎖と水との水素結合の効果を表現する式を経験的に導入した。本研究で提案したこれらの式を用いて、相互作用パラメータを最適化することにより、高分子ゲルの体積相転移を含む体積変化およびゲル内外の溶液組成を良好に相関することができた。本モデルは混合溶液系における高分子ゲルの膨潤平衡に対して広く適用できるため、工学的に有用となると考えられる。

(3) ゲル網目孔径の推定法を提案した。さらに、濃縮プロセスにおいて重要な知見となる溶質排除率を計算し、ゲル網目孔径と溶質サイズとの関係を明らかにした。

シリカ粒子を用いて、高分子ゲルの体積変化とゲル内およびゲル外濃度を測定し、ゲルによる排除限界の知見を得た。次に、シリカの分子径とゲルを構成する高分子の非摂動末端鎖から計算したゲル網目孔径を比較したところ同一であったことから、この方法による推定法の妥当性が明らかになった。さらに、ポリエチレングリコールを用いてゲルによる溶質排除率を計算し、ゲル網目孔径と溶質サイズとの関係、ゲル網目孔径と溶質排除率の関係を明らかにした。この推定法は、高分子ゲルを分離材料として用いるための分子設計に適用できることから、工学的に有用となる。

以上が本研究で得られた成果である。

Nomenclature

A, B, C	=	constant of Eq.(4.19)	[-]
d, D	=	diameter of the gel at equilibrium	[m]
d_0, D_0	=	diameter of the gel at the condition of gel preparation	[m]
ΔF	=	free energy	[J]
f	=	number of dissociated counterions per effective chain	[-]
ΔG	=	Gibbs free energy	[J]
K	=	dissociation constant	[mol · l ⁻¹]
k	=	Boltzmann constant	[J · K ⁻¹]
l	=	length of segment	[cm]
m_i	=	molar volume ratio of component i to water ($=v_i / v_2$)	[-]
M_c	=	molecular weight of NIPA polymer chain between crosslinks	
M_n	=	number-average molecular weight	
M_w	=	weight-average molecular weight	
N	=	Avogadro's number	[mol ⁻¹]
N_c	=	number of constituent chains	[-]
n	=	amount of solvent	[mol]
P	=	pressure	[N/m ²]
P^0	=	atmospheric pressure	[N/m ²]
q	=	adsorption amount of silica per unit surface area of the gel	[kg/m ²]
R	=	gas constant	[J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]
r	=	radius of PEG	[nm]
$\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$	=	unperturbed end-to-end distance between crosslinks	[nm]
S	=	surface area of the gel	[m ²]

T	=	temperature	[°C]
v	=	molar volume	[m ³ /mol]
V	=	volume of gel at swelling equilibrium	[m ³]
V_0	=	volume of gel at the condition of gel preparation	[m ³]
V_p	=	volume of gel in dry state	[m ³]
W	=	amount of silica inside the gel per unit gel volume	[kg/m ³]
w_1^G	=	weight fraction of solute inside the gel	[-]
w_1^S	=	weight fraction of solute outside the gel	[-]
W^T	=	sum of amount of silica on the gel surface and inside the gel	[kg]
x	=	mole fraction	[-]

Greek letters

α	=	expanded factor	[-]
β	=	constant of Eq.(4.24)	
ε	=	dielectric constant	[-]
η	=	efficiency	[-]
μ	=	chemical potential	[J]
ν	=	number of elastically active network chains per unit volume in the reference state	[m ⁻³]
ξ	=	mesh size of the gel network	[m]
ξ_{lim}	=	mesh size of the gel network in which solute is excluded perfectly	[m]
π	=	osmotic pressure	[J/mol]
ρ	=	density	[kg/m ³]

ϕ	=	volume fraction of gel	[-]
χ	=	Flory-Hugging interaction parameter	[-]

Subscripts

0	=	normal condition
1	=	solvent
2	=	water
3	=	gel
P	=	polymer
el	=	rubber elasticity
i,j,k	=	components i,j,k
M	=	main chain
mix	=	mixture value
S	=	side chain

Superscripts

G	=	gel phase
S	=	solution phase

References

- 1) Amiya, T., Y. Hirokawa, Y. Hirose, Y. Li and T. Tanaka: *J.Chem.Phys.*, 86, 2375 (1987)
- 2) Chiantore, O., M. Guaita and L. Trossarelli: *Makromol. Chem.*, 180, 969 (1979)
- 3) Fedors, R. F.: *Polym. Eng. Sci.*, 14, 147 (1974)
- 4) Flory, P. J.: "Principles of Polymer Chemistry," Cornell Univ., N.Y. (1953)
- 5) Freitas, R. F. S. and E. L. Cussler: *Chem. Eng. Sci.*, 42, 97 (1987)
- 6) Heskins, M. and J. E. Guillet: *J. Macromol. Sci. Chem.*, A2, 1441 (1968)
- 7) Hirokawa, Y., T. Tanaka and S. Katayama: "Microbial Adhesion and Aggregation," 177, K. C. Marshall Ed., Heidelberg and Berlin (1984)
- 8) Hirose, Y., T. Amiya and Y. Hirokawa: *Macromolecules*, 20, 1342 (1987)
- 9) 石田尾徹, 三島健司, 岩井芳夫, 渡辺剛, 荒井康彦: 素材物性学雑誌, 2, 53 (1989)
- 10) 石田尾徹, 三島健司, 岩井芳夫, 荒井康彦: 九大工学集報, 63, 151 (1990)
- 11) Ishidao, T., Y. Iwai and Y. Arai: *Int. J. of Soc. Mater. Eng. Resour.*, 1, 177 (1993)
- 12) Ishidao, T., M. Akagi, H. Sugimoto, Y. Iwai and Y. Arai: *Macromolecules*, 26, 7361 (1993)
- 13) Ishidao, T., Y. Iwai, Y. Hashimoto and Y. Arai: *Polym. Eng. Sci.*, 34, 507 (1994)
- 14) Ishidao, T., M. Akagi, H. Sugimoto, Y. Onoue, Y. Iwai and Y. Arai: *Proc. of 2nd Beijing Int. Symp. on Therm. in Chem. Eng. Ind.*, 539 (1994)
- 15) 石田尾徹, 渡辺剛, 三島健司, 岩井芳夫, 荒井康彦: 九大工学集報, 67, 281 (1994)
- 16) Ishidao, T., Y. Hashimoto, Y. Iwai and Y. Arai: *Colloid Polym. Sci.*, 272, 1313 (1994)
- 17) Ishidao, T., M. Akagi, H. Sugimoto, Y. Onoue, Y. Iwai and Y. Arai: *Fluid Phase Equilib.*, 104, 119 (1995)
- 18) T. Ishidao, H. Sugimoto, Y. Onoue, I. -S. Song, Y. Iwai and Y. Arai: *J. Chem. Eng. Jpn.*, 30, 162 (1997)
- 19) Ishidao, T., I. -S. Song, N. Ohtani, K. Sato, Y. Iwai and Y. Arai: *Fluid Phase Equilib.*, in press.
- 20) Kremer, M., E. Pothmann, T. Rossler, J. Baker, A. Yee, H. Blanch and J. M. Prausnitz: *Macromolecules*, 27, 2965 (1994)
- 21) Leung, B. K. and G. B. Robinson: *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 1207 (1993)
- 22) Liptak, J., J. Nedbal and M. Ilavsky: *Polym. Bull.*, 7, 107 (1982)
- 23) Momii, T. and T. Nose: *Macromolecules*, 22, 1384 (1989)

- 24) Mukae, K., M. Sakurai, S. Sawamura, K. Makino, S. W. Kim, I. Ueda and K. Shirahama: *J. Phys. Chem.*, 97, 737 (1993)
- 25) Nagai, K., S. Kobayashi, N. Yoshida, J. Okubo, N. Kuramoto and H. Ito: *Polym. Prep. Jpn.*, 33, 101 (1984)
- 26) 日本化学会編: "化学便覧基礎編 (改訂4版)," 丸善, 東京 (1993)
- 27) 大竹勝人: 東北大学博士論文 (1989)
- 28) 荻野一善, 長田善仁, 伏見隆夫, 山内愛造: "ゲル," 産業図書, 東京 (1991)
- 29) Pauling, L: "The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed.," Connell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1960)
- 30) Peppas, N. A., H. J. Moynihan and L. M. Lucht: *J. Biomed. Mater. Res.*, 19, 397 (1985)
- 31) Perez, E., Y. A. Bahnassey and W. M. Breene: *Starch*, 45, 215 (1993)
- 32) Reinhart, C. T., R. W. Korsmeyer and N. A. Peppas: *Int. J. Pharm. Tech. Prod. Mf.*, 2(2), 9 (1981)
- 33) Robinson, R. A. and R. H. Stokes: "Electrolyte Solutions," Butterworths, London (1955)
- 34) 雀部博之: "メカノケミストリー," 丸善, 東京 (1989)
- 35) Tanaka, T.: *Phys. Rev. Lett.*, 40, 820 (1978)
- 36) Tanaka, T., D. J. Fillmore, S. T. Sun, I. Nishio, G. Swislow and A. Shah, *Phys. Rev. Lett.*, 17, 1636 (1980)
- 37) Tawfik, W. K. and A., Teja: *Chem. Eng. Sci.*, 44, 921 (1989)
- 38) Tompa H.: "Polymer solutions", Butterworths, London (1956)

Appendices

Appendix 1 ゲルの膨潤平衡計算プログラム(1)

(マルカッタ法を用いた、相互作用パラメータの決定)

Appendix 2 ゲルの膨潤平衡計算プログラム(2)

(Equatran(Newton-Raphson法)を用いた、ゲルの膨潤平衡計算)

Appendix 3 Peppasらの式を用いたNIPAゲルの網目孔径の算出

Appendix 1 ゲルの膨潤平衡計算プログラム(1)

(マルカッタ法を用いた、相互作用パラメータの決定)

```
10 ' SAVE"D:¥Param3.BAS",A
20 OPEN"SCRN:" FOR OUTPUT AS #1
30 OPEN"SCRN:" FOR OUTPUT AS #2
40 'OPEN"LPT:" FOR OUTPUT AS #2
50 ' CHAIN MERGE "TAO", 5000, ALL
60 DIM BPM(20),BPMX(20),IBCODE(20),XM(20),FMX(70),AJACOB(70,20)
70 DIM DXM(20),OMEGAM(20),AM(20,20),AMM(20,20),FM(70),SDEV(70)
80 DEFINT I-N :GOTO 940
90 '----- MARQ -----
100 NPARAM= 4 : NFLAG=1 :NP1=NPARAM+1
110 PRINT #1,"Initial Values "
120 BPM(1)= .04 :IBCODE(1)=1
130 BPM(2)= 0 :IBCODE(2)=1
140 BPM(3)= 1 :IBCODE(3)=1
150 BPM(4)= 1.8 :IBCODE(4)=1
160 ' BPM(5)= .5 :IBCODE(5)=1
170 ' BPM(6)= .5 :IBCODE(6)=1
180 PRINT #1,"BPM(1)=";BPM(1)
190 PRINT #1,
200 '
210 IG=0
220 TOL=.000001 :AINC=10 : DEC=.1 :FLAM=.01 :IFN=0 :EPSDV=.001 :EPSLN=.001
230 GOSUB *FUNC :PM=0 :FOR J=1 TO NDATA :PM=PM+FM(J)^2 :NEXT J :IFN=IFN+1
240 IBC=0 :FOR I=1 TO NPARAM :IBC=IBC+ABS(IBCODE(I)) :NEXT I
250 IF IBC=0 THEN RETURN
260 '
270 *STPM1 :IG=IG+1 :FLAM=FLAM*DEC :IF FLAM<TOL THEN FLAM=TOL
280 PMO=PM : 'PRINT "IG,IFN,FLAM,PMO=";IG,IFN,FLAM,PMO
290 '
300 FOR J=1 TO NPARAM :BPMX(J)=BPM(J) :NEXT J
310 FOR J=1 TO NDATA :FMX(J)=FM(J) :NEXT J
320 FOR JM=1 TO NPARAM :IF IBCODE(JM)=0 GOTO *STPM2
330 DELM=(ABS(BPM(JM))+EPSDV)*EPSDV :BPM(JM)=BPM(JM)+DELM :GOSUB
*FUNC
340 FOR I=1 TO NDATA :AJACOB(I,JM)=(FM(I)-FMX(I))/DELM :NEXT I
350 BPM(JM)=BPM(JM)-DELM
360 *STPM2 :NEXT JM
370 '
380 FOR I=1 TO NPARAM :IF IBCODE(I)=0 GOTO *STPM4
390 XM(I)=0 :FOR J=1 TO NDATA :XM(I)=XM(I)+AJACOB(J,I)*FMX(J) :NEXT J
400 FOR J=1 TO NPARAM :AM(I,J)=0 :IF IBCODE(J)=0 GOTO *STPM3
```

```

410 FOR K=1 TO NDATA: AM(I,J)=AM(I,J)+AJACOB(K,I)*AJACOB(K,J) :NEXT K
420 *STPM3: NEXT J: GOTO *STPM5
430 *STPM4: FOR J=1 TO NPARAM: AM(I,J)=0: NEXT J:AM(I,I)=1: XM(I)=0
440 *STPM5: NEXT I
450 FOR I=1 TO NPARAM: OMEGAM(I)=SQR(AM(I,I)): NEXT I: FOR I=1 TO NPARAM
460 XM(I)=XM(I)/OMEGAM(I): FOR J=1 TO NPARAM
470 AM(I,J)=AM(I,J)/(OMEGAM(I)*OMEGAM(J)): NEXT J,I
480 '
490 *STPM6: FOR I=1 TO NPARAM: AMM(I,NP1)=-XM(I): FOR J=1 TO NPARAM
500 AMM(I,J)=AM(I,J): NEXT J: AMM(I,I)=AMM(I,I)+FLAM: NEXT I
510 ' -- Gauss-Jordan method --
520 FOR I=1 TO NPARAM: II=I+1:FOR J=II TO NP1
530 AMM(I,J)=AMM(I,J)/AMM(I,I): NEXT J
540 FOR J=1 TO NPARAM: IF I=J GOTO *STPM7
550 FOR K=II TO NP1: AMM(J,K)=AMM(J,K)-AMM(I,K)*AMM(J,I): NEXT K
560 *STPM7: NEXT J: NEXT I
570 ' -- G-J end --
580 FOR I=1 TO NPARAM : DXM(I)=AMM(I,NP1)/OMEGAM(I)
590 BPM(I)=BPMX(I)+DXM(I): NEXT I: GOSUB *FUNC: IFN=IFN+1:PM=0
600 FOR J=1 TO NDATA: PM=PM+FM(J)^2: NEXT J: IF PM<PMO GOTO *STPM8
610 FLAM=FLAM*AINC: IF FLAM>1E+10 THEN PRINT "FLAM > 1.E+10": RETURN
620 GOTO *STPM6
630 '
640 *STPM8: CODE=0: FOR J=1 TO NPARAM: IF ABS(DXM(J))/(ABS(BPM(J))+EPSDV)
>EPSLN THEN CODE=CODE+1
650 NEXT J:IF NFLAG=0 THEN *SKIPP ELSE *PRI
660 *PRI: PRINT #1, "BPM(I)=";: FOR I=1 TO NPARAM : PRINT #1,BPM(I) ;; NEXT I
670 PRINT #1,
680 *SKIPP: IF CODE=0 THEN RETURN
690 GOTO *STPM1
700 '----- MARQUARDT END -----
710 *FUNC
720 '***** CONSTANT *****
730 '
740 '
750 '*****
760 F=0
770 FOR I=1 TO NDATA
780 AA =BPM(1)
790 BB =BPM(2)
800 CC =BPM(3)
810 DD =BPM(4)
820 '
830 '

```

```

840 BAIC(I)=AA+EXP(BB*WIGG(I)+CC*ALPH(I)+DD)
850 FM(I)=ABS(BAI(I)-BAIC(I))
860 F=FM(I)+F
870 NEXT I
880 F=F/NDATA
890 PRINT#1,USING" FM(I)= ##.#####";F
900 RETURN
910 'END
920 GOTO 1690
930 '----- MAIN PROG -----
940 DIM BAI(100),WIGG(100),BAIC(100),ALPH(100)
950 READ NDATA:FOR I=1 TO NDATA :READ BAI(I),ALPH(I),WIGG(I):NEXT I
960 'GOTO 1530
970 GOSUB 90
980 'GOTO 1170
990 '----- *MAIN -----
1000 F=0
1010 FOR I=1 TO NDATA
1020 PRINT #2,USING"###.#### ###.#### ###.#### #.####";ALPH(I),BAI(I),BAIC(I),FM(I)
1030 F=ABS(FM(I))+F:NEXT
1040 PRINT #2,
1050 F=F/NDATA
1060 PRINT#2,USING" FM(I)= ##.#####";F
1070 PRINT#2,USING"AAA = ##.####";BPM(1)
1080 PRINT#2,USING"BBB = ##.####";BPM(2)
1090 PRINT#2,USING"CCC = ##.####";BPM(3)
1100 PRINT#2,USING"DDD = ##.####";BPM(4)
1110 DATA 58 'DATA NO KAZU
1120 ' BAI , ALPH , WIGG
1130 DATA 0.145 ,0.0838 , 0.2103
1180 DATA 0.164 ,0.1566 , 0.0205
1250 DATA 0.164 ,1.0666 , 0.2713
1470 DATA 0.18 ,1.2465 , 0.2340
1480 DATA 0.19 ,1.3534 , 0.2001
1490 DATA 0.2 ,1.4602 , 0.1611
1500 DATA 0.22 ,1.6847 , 0.0889
1510 DATA 0.23 ,1.8055 , 0.0605
1520 DATA 0.25 ,2.0554 , 0.0294
1530 DATA 0.25 ,2.0554 , 0.0294
1540 DATA 0.2635 ,2.3142 , 0.00051
1690 'OPEN "SCRN:" FOR OUTPUT AS #1
1700 '*****
1710 ' 決定したパラメータでグラフを描く
1720 DEFSNG N

```

```

1730 '-----
1750  WX1=0 : WY1=0 : WX2=.3 : WY2=.5
1760  SX1=100: SY1=360 : SX2=450 : SY2=10
1770  DX=.05: DY=.01 : NXS=1 : NYS=5
1780  XAXIS$="WIGG"
1790  YAXIS$="BAI"
1800 GOSUB 2100
1810 '
1820 '***** EXP. *****
1830 DEFINT N
1840 FOR I=1 TO NDATA
1850  XX=FNX(WIGG(I))
1860  PP=FN Y(BAI(I))
1870  CIRCLE(XX,PP),4,3
1880 NEXT I
1890 'DEFSNG N
1900 '***** CALC. *****
1910 FOR N=1 TO NDATA
1920  ALPH=ALPH(N) : NWARI=N/6-.4
1930  FOR I=0 TO 30
1940   WIGG= I*.01
1950  BAIC=AA+EXP(BB*WIGG+CC*ALPH+DD)
1960  PRINT ALPH
1970  IF I=0 THEN GOTO 2070
1980  IF I=30 THEN GOTO 2080
1990 '
2000  X =FNX(WIGG)
2010  Y =FN Y(BAIC)
2020  IF I=0 THEN GOTO 2040
2030  LINE(X,Y)-(X5,Y5),5
2040  X5=X : Y5=Y
2050  NEXT I : NEXT N
2060  END
2070  GOTO 2000
2080  GOTO 2000
2090 '
2100 '*GRAPHNN :
2120 '*****
2130 '* WX1,WY1 = World(x1,y1)
2140 '* WX2,WY2 = World(x2,y2)
2150 '* SX1,SY1 = Screen(X1,Y1)
2160 '* SX2,SY2 = Screen (X2,Y2)
2170 '* DX,DY = World(dx,dy)
2180 '* NXS,NYS = スケール

```

```

2190 '* XAXIS$ = x 軸名
2200 '* YAXIS$ = y 軸名
2210 '*****
2220 SCREEN 3,0 : CONSOLE ,,0,i
2230 '-----
2240 DEF FNX(X)=((SX2-SX1)*X+WX2*SX1-WX1*SX2)/(WX2-WX1)
2250 DEF FNY(Y)=((SY2-SY1)*Y+WY2*SY1-WY1*SY2)/(WY2-WY1)
2260 'CLS 3
2270 '-----
2280 LINE (SX1,SY2)-(SX2,SY1),,B
2290 NDX=(WX2-WX1)/DX : NDY=(WY2-WY1)/DY
2300 '-----
2310 DSX=(SX2-SX1)*DX/(WX2-WX1)
2320 DSY=(SY2-SY1)*DY/(WY2-WY1)
2330 '-----
2340 FOR I=0 TO NDX
2350 X=I*DSX+SX1
2360 LINE (X,SY1-6)-(X,SY1)
2370 LINE (X,SY2)-(X,SY2+6)
2380 IF (I MOD NXS)<>0 THEN 2440
2390 XFIG=WX1+I*DX : NS=XFIG : GOSUB 2620
2400 X=X-8*LNS/2 : Y=SY1+4
2410 FOR K=1 TO LNS
2420 PUT (X+8*(K-1),Y),KANJI(KCODE(K))
2430 NEXT K
2440 NEXT I
2450 '-----
2460 XMIN=SX1
2470 FOR J=0 TO NDY
2480 Y=SY1-J*DSY
2490 LINE (SX1,Y)-(SX1+6,Y)
2500 LINE (SX2-6,Y)-(SX2,Y)
2510 IF (J MOD NYS)<>0 THEN 2580
2520 YFIG=WY1+J*DY : NS=YFIG : GOSUB 2620
2530 X=SX1-8*LNS-4 : Y=Y-8
2540 FOR K=1 TO LNS
2550 PUT (X+8*(K-1),Y),KANJI(KCODE(K))
2560 NEXT K
2570 IF X<XMIN THEN XMIN=X
2580 NEXT J
2590 '-----
2600 GOSUB 2690
2610 RETURN
2620 '-----

```

```

2630 NS$=STR$(NS) : LNS=LEN(NS$)
2640 IF NS>=0 THEN LNS=LNS-1 : NS$=RIGHT$(NS$,LNS)
2650 FOR K=1 TO LNS
2660 KCODE(K)=ASC(MID$(NS$,K,1))
2670 NEXT K
2680 RETURN
2700 '-----
2710 LXAX=KLEN(XAXIS$) : LL=LXAX : SCHW=0 : XY$=XAXIS$
2720 XMID= SX1+(SX2-SX1)/2 : GOSUB 3430 : CCHW=SS
2730 FOR I=1 TO LXAX : T=KTYPE(XAXIS$,I) : K$=KMID$(XAXIS$,I,1)
2740 IF T=0 THEN CHW=8 : GOTO 2820
2750 IF T=3 THEN CHW=0 : GOTO 2850
2760 IF T=4 THEN CHW=0 : GOTO 2850
2770 IF T=2 THEN CHW=8 ELSE CHW=16
2780 '-----
2790 K$=JIS$(K$)
2800 PUT (XMID-CCHW/2+SCHW,SY1+24),KANJI(VAL("&H"+K$)) : GOTO 2840
2810 '-----
2820 CHW=8 : KX=ASC(K$)
2830 PUT (XMID-CCHW/2+SCHW,SY1+24),KANJI(KX)
2840 SCHW=SCHW+CHW
2850 NEXT I
2860 '-----
2870 LYAX=KLEN(YAXIS$) : LL=LYAX : XY$=YAXIS$ : SCHW=0
2880 YMID=SY1-(SY1-SY2)/2 : GOSUB 3430 : CCHW=SS
2890 DIM RK%(17)
2900 FOR I=1 TO LYAX : T=KTYPE(YAXIS$,I)
2910 IF T=3 THEN 3400
2920 IF T=4 THEN 3400
2930 IF T=0 THEN CHW=8 : GOTO 3260
2940 IF T=2 THEN CHW=8 : GOTO 3110
2950 '-----
2960 K$=JIS$(KMID$(YAXIS$,I,1)) : CHW=16 : SCHW=SCHW+CHW
2970 PUT (0,0),KANJI(VAL("&H"+K$)),PSET
2980 RK%(0)=16 : RK%(1)=16
2990 FOR XX=15 TO 0 STEP -1
3000 S1=0 : S2=0
3010 FOR YY=0 TO 7
3020 W1=POINT(XX,YY) : W2=POINT(XX,YY+8)
3030 IF W1=7 THEN S1=S1+2^(7-YY)
3040 IF W2=7 THEN S2=S2+2^(7-YY)
3050 NEXT YY
3060 RK%(17-XX)=VAL("&H"+HEX$(S2*256+S1))
3070 NEXT XX

```

```

3080 PUT (XMIN-20,YMID+CCHW/2-SCHW),RK%
3090 LINE (0,0)-(15,15),0,BF:GOTO 3400
3100 '-----
3110 K$=JIS$(KMID$(YAXIS$,I,1)) : CHW=8 : SCHW=SCHW+CHW
3120 PUT (0,0),KANJI(VAL("&H"+K$)),PSET
3130 RK%(0)=16 : RK%(1)=8
3140 FOR XX=7 TO 0 STEP -1
3150   S1=0 : S2=0
3160   FOR YY=0 TO 7
3170     W1=POINT(XX,YY) : W2=POINT(XX,YY+8)
3180     IF W1=7 THEN S1=S1+2^(7-YY)
3190     IF W2=7 THEN S2=S2+2^(7-YY)
3200   NEXT YY
3210   RK%(9-XX)=VAL("&H"+HEX$(S2*256+S1))
3220 NEXT XX
3230 PUT (XMIN-20,YMID+CCHW/2-SCHW),RK%
3240 PUT (0,0),KANJI(0) : GOTO 3400
3250 '-----
3260 K$=KMID$(YAXIS$,I,1)
3270 KY=ASC(K$)
3280 PUT (0,0),KANJI(KY),PSET : CHW=8 : SCHW=SCHW+CHW
3290 RK%(0)=16 : RK%(1)=8
3300 FOR XX=7 TO 0 STEP -1
3310   S1=0 : S2=0
3320   FOR YY=0 TO 7
3330     W1=POINT(XX,YY) : W2=POINT(XX,YY+8)
3340     IF W1=7 THEN S1=S1+2^(7-YY)
3350     IF W2=7 THEN S2=S2+2^(7-YY)
3360   NEXT YY
3370   RK%(9-XX)=VAL("&H"+HEX$(S2*256+S1))
3380 NEXT XX
3390 PUT (XMIN-20,YMID+CCHW/2-SCHW),RK% : PUT (0,0),KANJI(0)
3400 NEXT I
3410 PUT (0,0),KANJI(KY)
3420 RETURN
3430 '
3440 SS=0
3450 FOR II=1 TO LL
3460   T=KTYPE(XY$,II)
3470   IF T=0 THEN SS=SS+8
3480   IF T=1 THEN SS=SS+16
3490   IF T=2 THEN SS=SS+8
3500 NEXT II
3510 RETURN

```

Appendix 2 ゲルの膨潤平衡計算プログラム(2)

(Equatran(Newton-Raphson法)を用いた、ゲルの膨潤平衡計算)

```
LOGE(FA2S)+FA1S*(1-1/P)+KA12*FA1S^2=AA1
LOGE(FA2G)-(FA2G+FA1G/P+FAEG/PME)+KA12*FA1G+KA2P*FAPG+KA2E*FAEG=
AA2
-(KA12*FA1G*FA2G+KA1P*FA1G*FAPG+KA2P*FA2G*FAPG)+1=AA3
-(KA1E*FA1G*FAEG+KA2E*FA2G*FAEG+KAPE*FAPG*FAEG)=AA4
-QNUNA*V2*(V0/2/V3-(V0/V3)^(1/3))=AA5
AA1=AA2+AA3+AA4+AA5
LOGE(FA1S)+FA2S*(1-P)+KA12*P*FA2S^2=B1
LOGE(FA1G)-P*(FA1G/P+FA2G+FAEG/PME)+P*(KA12*FA2G+KA1P*FAPG
+KA1E*FAEG)=B2
-P*(KA12*FA1G*FA2G+KA1P*FA1G*FAPG+KA2P*FA2G*FAPG)+1=B3
-P*(KA1E*FA1G*FAEG+KA2E*FA2G*FAEG+KAPE*FAPG*FAEG)=B4
-QNUNA*V1*(V0/2/V3-(V0/V3)^(1/3))=B5
B1=B2+B3+B4+B5
FA1S=(W1S/RO1)/(W1S/RO1+W2S/RO2)
FA2S=1-FA1S
W1S+W2S=1
FA3G=V00/V3
FAEG=VE/V3
FAPG=FA3G-FAEG
FA1G+FA2G+FA3G=1
W1G=FA1G*RO1/(FA1G*RO1+RO2*FA2G+RO3*FA3G)
W2G=FA2G*RO2/(FA1G*RO1+RO2*FA2G+RO3*FA3G)
W3G=1-W1G-W2G
W1GG=V3*FA1G*RO1/(V3*RO1*FA1G+RO2*V3*FA2G)
W2GG=1-W1GG
ALPH=V3/V0
FA1G/P*LOGE(FA1G)+FA2G*LOGE(FA2G)+FAEG/PME*LOGE(FAEG)=FF1
KA12*FA1G*FA2G+KA2E*FA2G*FA3G+KA1E*FA1G*FA3G=FF2
V0/2*QNUNA*(3*(V3/V0)^(2/3)-3-LOGE(V3/V0))=FF3
FF4=(FF1+FF2)*NN+FF3
FF5=N1G*(B2+B3+B4+B5)
FF6=N2G*(AA2+AA3+AA4+AA5)
FFF=FF4-FF5-FF6
N1G=V3*FA1G/V1
N2G=V3*FA2G/V2
NN=V3/V2
RO1=1.0076
P=V1/V2
PME=VME/V2
V0=6.14E-4
```

FA00=0.07
 V00=FA00*V0
 QNUNA=1.4E-4
 PM=37100
 V1=PM/RO1
 V2=18.07
 VME=75.5
 /*VE=2.34E-5*/
 VEA=V00*0.9866*86.116/113.16
 VEB=V00*(1.0-0.9866)*100.082/154.17
 VE=(VEA+VEB)*BAI
 RO2=0.99705
 RO3=1
 KA12=0.4260
 KA1P=0.0180
 KA2P=0.5979
 KA1P=KA1E
 KA2P=KA2E
 KAPE=0
 BAI=AA+EXP(BB*WIGG+CC*ALPH+DD)
 AA=-6.2017
 BB=0.0343
 CC=0.0174
 DD=1.8261
 /*BAI=0.2635 */
 ALPH=2.200

Appendix 3 Peppasらの式を用いたNIPAゲルの網目孔径の算出

ゲルの網目孔径は、構成する高分子鎖の非摂動末端間距離に伸縮率 α をかけることにより求められる。つまり、理想状態におけるゲルの架橋点間高分子鎖の長さと、未架橋の高分子鎖の末端間距離は等しいと仮定されている。

$$\xi = \alpha \langle \bar{r}_0^2 \rangle^{1/2} \quad (\text{A-1})$$

ここで、 $\alpha = \phi^{-1/3}$ 、 $\phi = V_p / V$ であり、乾燥、膨潤時のゲルの体積 V_p 、 V は実測値より与えた。また $V_p = 0.07 V_0$ であり、 V_0 は合成時のゲル体積である。本研究で合成したゲルはハイドロゲルであり、25℃でゲル化させた。したがって、末端間距離は25℃、水中におけるNIPA高分子鎖の固有粘度にもとづいた次式²⁾より計算した。まず、Oscarら²⁾の実験値から得た $[\eta] / M_c^{1/2}$ と $M_c^{1/2}$ の関係を次式(A-2)で近似した。

$$[\eta] / M_c^{1/2} = K\theta q_{\text{SF}} + B'M_c^{1/2} \quad (\text{A-2})$$

ここで、 $[\eta](\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ は固有粘度、 q_{SF} はPoly-dispersity correction factorである。25℃の水中では、 $K\theta q_{\text{SF}} = 0.15$ が得られる。NIPAポリマーの分子量はSchulz-Flory分布をとっているものとして仮定して $q_{\text{SF}} = 0.94$ とした。これより、 $K\theta = 0.01597$ が得られる。さらに、 $K\theta$ と $\langle \bar{r}_0^2 \rangle$ には次のような関係がある。

$$K\theta = \phi_0 \left(\langle \bar{r}_0^2 \rangle / M_c \right)^{3/2} \quad (\text{A-3})$$

ここで、 ϕ_0 はFlory定数であり、この値は 2.87×10^{-23} で普遍定数である。式(A-2)と式(A-3)より次式が得られる。

式(A-3)より次式が得られる。

$$\left(\frac{\langle \bar{r}_0^2 \rangle}{M_c} \right)^{\frac{1}{2}} = 2.65 \times 10^{-2} \text{ nm} \quad (\text{A-4})$$

ここで、 M_c はNIPA高分子鎖の分子量であり、単位体積当たりの架橋点間高分子鎖の数 ν と以下の関係にある。

$$M_c = \frac{\rho}{\nu / N} \quad (\text{A-5})$$

ここで、 N はアボガドロ数、 ρ はNIPA高分子鎖の密度であり、25℃では 1.116 g/cm^3 である⁶⁾。また、 $\nu / N (= 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3)$ は、3章でゲルの膨潤平衡関係を相関することにより求めた値である。式(A-1)～(A-5)から得られるゲルの膨潤率と網目孔径の関係は次式で与えられる。

$$\xi = 5.741 \times (V / V_0)^{1/2} \text{ nm} \quad (\text{A-6})$$

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始適切なご指導ご鞭撻を賜りました、九州大学工学部化学機械工学科 荒井康彦教授に深く感謝の意を表します。

本論文の審査にあたり、数々の有益な助言を賜りました、九州大学工学部応用物質化学科 高木誠教授、諸岡成治教授、九州大学工学部化学機械工学科 松山久義教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、的確な助言とご指導を賜りました、九州大学工学部化学機械工学科 岩井芳夫助教授に深く感謝いたします。

研究室内のお世話をしていただいた、米沢節子教務員に感謝いたします。

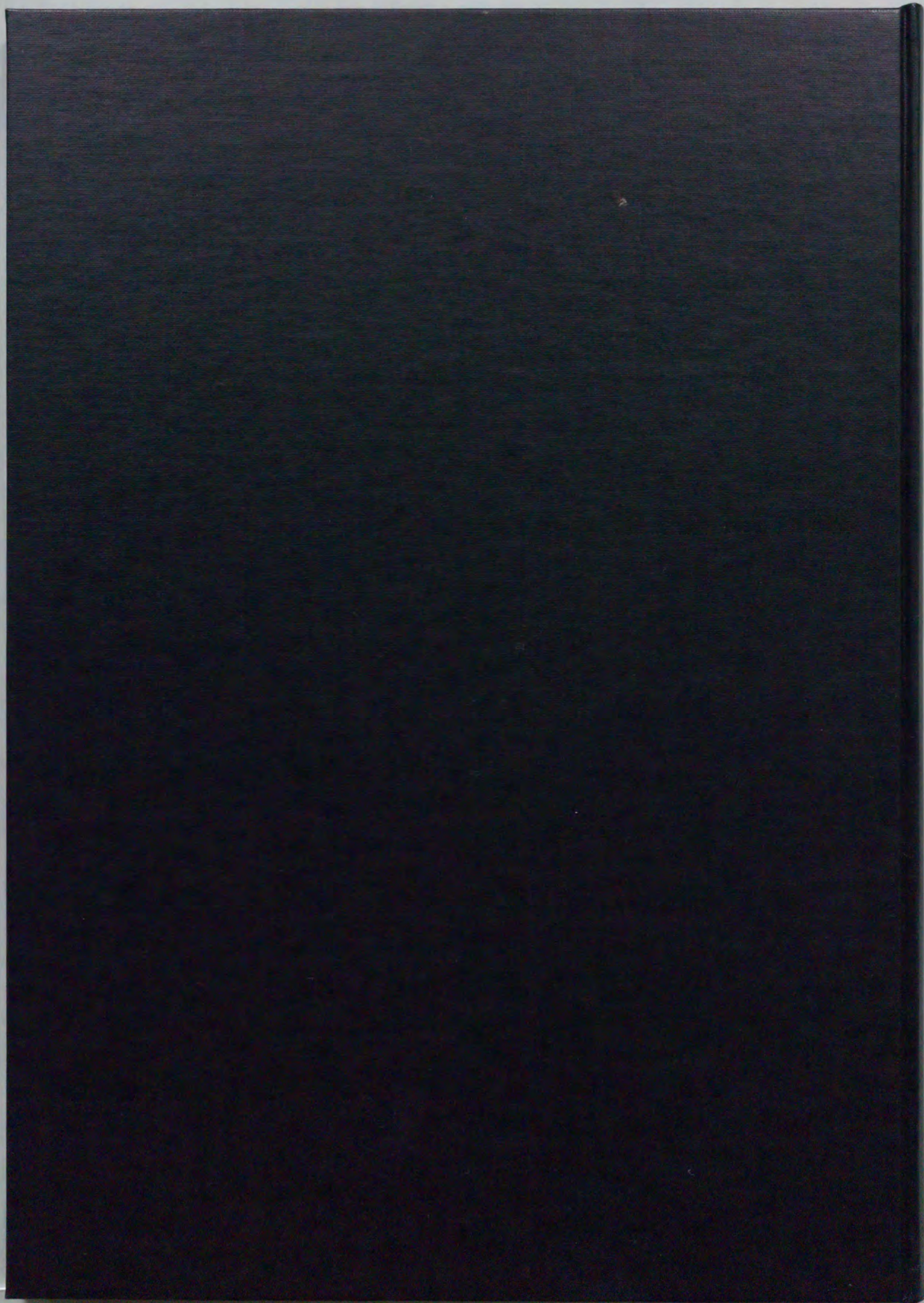
本研究の共同研究者であり、多大なご協力をいただきました、橋本恭彦氏(現川崎製鉄勤務)、赤城正晃氏(現東芝勤務)、杉本洋志氏(現中外製薬勤務)、尾上安正氏(現トクヤマ勤務)、宋寅成氏(現韓国三星勤務)、佐藤憲一氏(現九州国際大学付属高校勤務)、大谷信之氏(修士課程2年)に感謝いたします。

多くの面でお世話になりました化学機械工学科の諸先生方、ならびに事務室、工作室の皆様に感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、文部省科学研究費補助金一般研究B(平成5-7年)ならびにゼネラル石油研究奨励助成金(平成7年)のご援助をいただきましたことをここに記し、謝意を表します。

最後に、健康管理に気を配ってくれた、妻 有紀子と屋久島の両親、ならびにいつも心の支えとなってくれた、長男 樹に感謝いたします。

平成9年4月

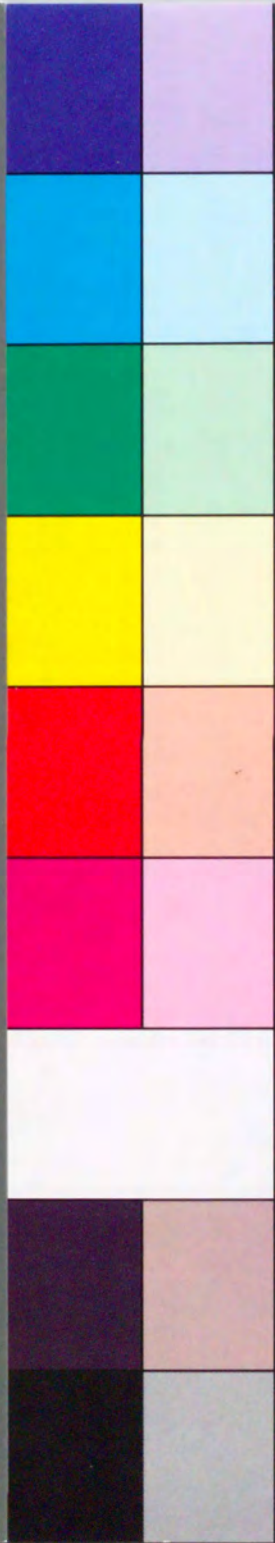


inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

