硫酸化アルギン酸電解質膜の圧力こう配による溶媒透過挙動[†]

勝 野 能^{*} 葛 西 裕^{**} 森 田 秀 幸^{*}
堀 中 順 一^{*} 浦 山 健 治^{***} 瀧 川 敏 算^{***}

Solvent Permeation Behavior of Alginate Sulfate Electrolyte Membranes under Pressure Gradient

by

Chikara KATSUNO^{*}, Yutaka KASAI^{**}, Hideyuki MORITA^{*}, Junichi HORINAKA^{*},
Kenji URAYAMA^{***} and Toshikazu TAKIGAWA^{***}

We have investigated the flow rate of methanol aqueous solutions through alginate sulfate (AS) electrolyte membranes under a constant pressure gradient. The solvent flow rate for the AS membranes with low cross-linking densities is considerably higher than that of alginic acid membrane when the methanol fraction (ϕ) is low. The solvent flow rate drastically decreases as ϕ increases, and no solvent permeation is observed when $\phi > 0.6$. This strong ϕ dependence of flow rate is not simply explained by the ϕ dependence of swelling degree (Θ), because the reduction in Θ by increasing ϕ is considerably small. The confocal microscopy reveals a higher order network structure with a mesh size of ca. 10 μm in the water-swollen AS membrane. The network structure results from the phase separation of the hydrophilic and hydrophobic domains. The hydrophilic and hydrophobic domains are mainly composed of the sulfated blocks and non-sulfated blocks, respectively. The mesh size of the network structure becomes considerably smaller as ϕ increases. The solvent permeability of the AS membranes is mainly controlled by the mesh size of the higher order network structure.

Key words: Alginate sulfate, Permeation behavior, Confocal laser scanning microscopy, Swelling, Electrolyte membrane

1 緒 言

アルギン酸はコンブやワカメなど褐藻類の細胞間粘質多糖であり、 β -1,4 結合した β -D-マンヌロン酸からなる M ブロック、 α -1,4 結合した α -L-グルロン酸からなる G ブロック、およびマンヌロン酸とグルロン酸が交互に結合した MG ブロックによって構成されている (Fig. 1).^{1)~3)} アルギン酸およびその塩は工業的には、食品の増粘安定剤やゲル化剤、歯科印象剤、飼料の粘結剤、化粧品原料、繊維用捺染糊剤などの用途に利用されている。アルギン酸はカルシウムイオンなどの 2 価の陽イオンの存在下で

ゲル化する⁴⁾が、酸性条件下においてはカルボキシ基間の水素結合によってアルギン酸単独で物理ゲルを形成する⁵⁾ことが知られている。そのため、アルギン酸をキャスト法等により製膜後、酸溶液に浸漬しゲル化させることにより水に不溶な電解質膜を作製することが可能である。著者らはアルギン酸誘導体の 1 種である硫酸化アルギン酸から電解質膜を作製し、直接メタノール形燃料電池 (DMFC) 用電解質膜としての特性の評価を行った。⁶⁾ DMFC 用電解質膜には起電力低下をもたらす膜のメタノール透過を抑制することが求められている。著者らは、硫酸化アルギン酸電解質膜の濃度勾配下のメタノール透過性を評価し、DMFC 用の一般的な電解質膜である Nafion[®] 112 よりも高メタノール濃度においてメタノール透過抑制が優れていることを示した。⁶⁾ 燃料のメタノールがポンプ圧により供給される DMFC では、電解質膜は圧力勾配下におかれることになる。このため、圧力勾配下での膜のメタノール透過を調べることは、DMFC 用の電解質膜への応用に関して重要である。アルギン酸膜の溶媒透過挙動についてはパーバレーション法^{7)~11)}や圧力勾配¹¹⁾による溶媒透過挙動の報告がある。しかし、アルギン酸誘

Fig. 1 Structure of (M) β -D-mannuronic acid and (G) α -L-guluronic acid units of alginic acid.

[†] 原稿受理 平成 22 年 5 月 6 日 Received May 6, 2010 ©2011 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 〒615-8510 京都市西京区京都大学桂, Dept. of Mat. Chem., Kyoto Univ., Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8510
^{**} 青森県産業技術センター工業総合研究所 〒030-0113 青森市第二問屋町, Ind. Res. Inst., Aomori Pref. Ind. Tech. Res. Center, Dainitonya-machi, Aomori, 030-0133

^{***} 正 会 員 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 〒615-8510 京都市西京区京都大学桂, Dept. of Mat. Chem., Kyoto Univ., Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8510

導体の電解質膜の溶媒透過挙動, 特に圧力勾配下の挙動に関しての報告はほとんど行われていない。

本研究は硫酸化アルギン酸電解質膜に関して種々のメタノール分率のメタノール水溶液に対する圧力勾配下での透過速度を調べた。さらに, 共焦点レーザー顕微鏡により膨潤膜の観察を行い, 膜の高次構造と溶媒透過特性の相関について考察した。

2 実 験

2・1 試薬

アルギン酸ナトリウム (AANa), ジメチルスルホキシド (DMSO), および三酸化硫黄ピリジン錯体 ($\text{SO}_3 \cdot \text{Py}$) は和光純薬工業(株)から購入したものをそのまま用いた。その他の試薬は市販特級品を用いた。

2・2 試料

AANa の硫酸化はプルランの硫酸化の方法¹²⁾を参考にして行った。DMSO に AANa を 2g と所定量の $\text{SO}_3 \cdot \text{Py}$ を加え, かくはんしながら 40℃ で 5 時間硫酸化反応を行った。AANa の構成単糖に対する $\text{SO}_3 \cdot \text{Py}$ のモル比は 2 ~ 2.5 まで変化させた。得られた反応混合物にエタノールを加え, 析出した沈殿物をろ別した。この沈殿物を蒸留水に加え, 水酸化ナトリウム水溶液で中和し溶解させた後, 3 日以上透析を行い, 凍結乾燥することにより硫酸化アルギン酸ナトリウム (ASNa) を得た。

電解質膜はキャスト法により作製した。ASNa の約 2wt% 水溶液をシャーレに流し込み, 室温にて 1 日以上乾燥することにより電解質膜を得た。この膜を 0.5N 塩酸溶液に 2 時間浸漬しナトリウムイオンを水素イオンにイオン交換することにより硫酸化アルギン酸 (AS) 電解質膜を作製した。得られた膜は蒸留水で十分洗浄し試験に供した。Table 1 に示すように仕込み時の $\text{SO}_3 \cdot \text{Py}$ 量の異なる 3 種の AS 電解質膜 (AS-1, AS-2, および AS-3) を作製した。

2・3 測定

電解質膜に含まれる硫黄の含量を(株)島津製作所製蛍光 X 線分析装置 (EDX-800HS2) を用いて管電圧 15kV にて測定した。

電解質膜のイオン交換容量 (IEC ; mequiv g⁻¹) は滴定法により測定した。電解質膜を飽和塩化ナトリウム水溶液に少なくとも 2 時間以上浸漬し, 膜の水素イオンをナトリウムイオンに置換した。この溶液をフェノールフタ

レインを指示薬として 0.02N 水酸化ナトリウム水溶液にて滴定した。IEC は乾燥膜重量当りの交換基のミリモル当量で表した。

含水状態の電解質膜をメタノールの重量分率 (ϕ) の異なるメタノール水溶液に浸漬することにより, 混合溶媒に対する膨潤度 (Θ) を次式を用いて算出した。

$$\Theta = \frac{m_S}{m_M} \quad (1)$$

ここで m_S と m_M はそれぞれ膨潤膜中の溶媒の重量と乾燥膜の重量である。

溶媒透過測定は自作の透過流量測定装置 (Fig. 2) を用いて行った。膜をシリコンゴムとメッシュで挟み, 金属製器具を用いて固定した。ポンプを用いて 0.1MPa の一定圧力を印加することにより溶媒を透過させ, 透過流量を調べた。測定は 20℃ で行った。また, 透過前後のメタノール水溶液のメタノールの重量分率を熱伝導検出器を備えた(株)島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-14B を用いて測定した。

共焦点レーザー顕微鏡観察は(株)キーエンス製 VK-9500 を用いてレーザー波長 408nm, 反射モードにて行った。

3 結果および考察

3・1 電解質膜の膨潤度

蛍光 X 線分析により各 AS 膜に含まれる硫黄の量を測定し, 含まれる硫黄の量からアルギン酸の構成単糖当りの硫酸基の置換度 (DS) を求めた。各膜の DS と IEC を Table 1 に示す。各 AS 膜の DS はほぼ等しく, IEC は $\text{SO}_3 \cdot \text{Py}$ のモル比に応じて増加した。アルギン酸 (AA) 膜および各 AS 膜のメタノール水溶液に対する Θ の ϕ 依存性を Fig. 3 に示す。AS 膜は AA 膜よりも Θ が非常に高く, 各 AS 膜を比較すると IEC の高い AS 膜ほど高い Θ を示した。アルギン酸は β -D-マンヌロン酸からなる M ブロックと α -L-グルロン酸からなる G ブロック, およびマンヌロン酸とグルロン酸が交互に結合した MG ブロックによって構成されており (Fig. 1), カルボキシ基間の水素結合による物理架橋が形成されゲル化する。Draget らはグルロン酸とマンヌロン酸の組成の異なる一連のアルギン酸ゲルの性質を調べ, グルロン酸が連続した G ブロック部が主に架橋点を形成すること, および安定

Table 1 Molar ratio of $\text{SO}_3 \cdot \text{Py}$, DS, and IEC of the membraness.

Sample	Molar ratio of $\text{SO}_3 \cdot \text{Py}$	DS ^{a)}	IEC ^{b)} , mequiv g ⁻¹
AA	—	0.00	1.7
AS-1	2.0	0.15	2.6
AS-2	2.3	0.15 ^{c)}	3.0
AS-3	2.5	0.14	3.6

^{a)} The degree of substitution of hydroxyl groups with sulfate groups per component monosaccharide calculated from sulfur content. ^{b)} Ion exchange capacity determined by titration method. ^{c)} Estimated by extrapolation.

Fig. 2 Schematic diagram of solvent permeability measurement.

な架橋点が形成されるためにはグルコン酸が多数連続した大きな G ブロックが必要であることを報告している。¹³⁾ アルギン酸に硫酸化反応を行うことでグルコン酸部位にも硫酸基が導入されることにより安定な架橋点の形成のために必要なグルコン酸の連続性が失われ、架橋の形成が妨げられる。また、酸性条件ではアルギン酸の分解が生じること¹⁴⁾および分子量の低いアルギン酸ほどゲル化能が低下すること¹⁵⁾から、高モル比の $\text{SO}_3\cdot\text{Py}$ の硫酸化反応での AS 膜は分子量の低下により架橋の形成が妨げられることが考えられる。従って、AS 膜が AA 膜よりも θ が高かったのは、硫酸基が導入されることによる親水性の増加の効果とこの架橋が減少する効果のためであると考えられる。また、アルギン酸ではカルボキシ基が架橋点を形成するため、架橋の形成に関与していないカルボキシ基が多く存在する膜ほど IEC が高くなる。すなわち架橋密度の低い膜ほど IEC 値が高い。IEC 値にはイオン交換基の量が反映される。イオン交換基は、AA 膜ではカルボキシ基のみであるが AS 膜ではカルボキシ基だけでなく導入された硫酸基も含まれる。このため、DS が同じ AS 膜では IEC の高い膜が高い膨潤度を示す。Fig. 3 において AA, AS-3 とともに ϕ が増大するにつれて θ が減少するが、その減少率は AS-3 のほうが大きく、両膜間のメタノールに対する親溶媒性の差は純水に比べ小さいことがわかった。

3・2 電解質膜の溶媒透過挙動

AS-3 膜の圧力下の透過溶媒の積算流量の時間依存性を Fig. 4 に示す。積算流量は時間の増加とともにほぼ単調に増加し、その曲線の傾きは長時間ではほぼ一定となり定常状態に達する。直線部分の傾きから次式により定常状態での流束 J_V を求めた。

$$J_V = \frac{dv}{dt} \frac{1}{a} \quad (2)$$

ここで、 a は膜の有効表面積、 t は時間、 v は積算流量である。AA, AS-1, および AS-2 の各膜に対しても同様に J_V を求めた。試料間での膜厚の違いの影響を除くため J_V に膜厚 (d) を乗じた J_{Vd} と ϕ との関係を図 5 に示す。

Fig. 3 Methanol fraction dependence of degree of swelling for the membranes.

Fig. 4 Time dependence of total amount of solvent flow for AS-3 : $\diamond$, $\phi = 0.032$; $\square$, $\phi = 0.17$; $\triangle$, $\phi = 0.31$; $\circ$, $\phi = 0.59$.

$\phi = 0$ (蒸留水) での各膜の J_{Vd} を比較すると、AS 膜は AA 膜よりも J_{Vd} が高く、AS 膜の中では IEC の高い膜すなわち架橋密度が低い膜ほど高い J_{Vd} を示した。 $\phi = 0$ での各 AS 膜の透過速度と膨潤度の比較を図 6 に示す。IEC に対する J_{Vd} の増加率は θ の増加率に比べ非常に大

Fig. 5 Methanol fraction dependence of flow rate for the membranes.

Fig. 6 IEC dependence of degree of swelling and flow rate for the AS membranes at $\phi = 0$: $\circ$, degree of swelling; $\bullet$, flow rate.

きいことがわかる。また, Fig. 5 よりどの AS 膜も J_{vd} は ϕ の増加とともに減少することがわかる。特に, 最も架橋密度の低い AS-3 の J_{vd} の ϕ 依存性は非常に大きく, J_{vd} は ϕ の増加とともに急激に減少し $\phi = 0.6$ 以上ではゼロとなり溶媒透過は観察されなくなった。Fig. 7 に AS-3 の θ および J_{vd} の ϕ 依存性の比較を示す。 θ の ϕ 依存性は小さく, 溶媒透過がほぼ起こらなくなる $\phi = 0.6$ においても θ は $\phi = 0$ に比べ 20% 程度の減少に留まっている。ポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) のような中性ゲル膜の N, N-ジメチルホルムアミド水溶液の溶媒透過挙動では, θ と J_v は同様の溶媒組成依存性を示し, J_v の増加は θ の増加すなわちゲル網目サイズの増加によって説明できることが報告されている。¹⁶⁾しかし, AS-3 の J_v は θ に比べて ϕ 依存性が著しく大きく, θ から単純に推測されるゲル網目サイズの変化では説明できない。この点については次節であらためて考察する。

Fig. 8 に AS-3 に関するメタノール水溶液の膜透過前後の組成の関係を示す。図中の傾き 1 の破線は透過前後で溶液の組成に変化がない場合に相当する。 ϕ_{out} の値は破線に近く, 静水圧下での透過によりメタノール水溶液

Fig. 7 Methanol fraction dependence of degree of swelling and flow rate for AS-3: ○, degree of swelling; ●, flow rate.

Fig. 8 Methanol fraction of the downstream solvent as a function of methanol fraction of the upstream solvent for AS-3. The slope of the dashed line is unity.

の組成の変化はほとんど生じていない。AS 膜は静水圧下ではメタノールの選択的分離を示さないことがわかる。AA 膜を用いた場合も透過前後で溶液の組成にほとんど変化がないことが報告されている。¹¹⁾

3・3 電解質膜の構造

蒸留水 ($\phi = 0$) にて膨潤した AA 膜, AS-1, および AS-3 膜の共焦点レーザー顕微鏡による観察画像を Fig. 9 (a)~(c) に示す。Hirokawa らはポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) ゲルの相分離構造の観察を共焦点レーザー顕微鏡を用いて行い, 反射モードによって得られた画像において明部はポリマーネットワークが濃厚な領域であり, 暗部はポリマーネットワークが希薄な領域であることを報告している。¹⁷⁾架橋密度が低い AS-3 の水膨潤膜 (Fig. 9 (c)) では明部と暗部が明確に分離したメッシュサイズが $10\mu\text{m}$ 程度の網目状構造が観察された。AS-3 よりも架橋密度が高い AS-1 の水膨潤膜 (Fig. 9 (b)) においても AS-3 ほど明確ではないが同様の網目状構造が観察された。一方, AA の水膨潤膜 (Fig. 9 (a)) ではこのような網目状構造は観察されなかった。これらのことから, AS の水膨潤膜は水分の少ないドメインを骨格とする網目構造体であり, 架橋密度の低い AS 膜はメッシュサイズがマイクロメートルオーダーになることがわかる。メタノール水溶液 ($\phi = 0.68$), およびメタノール ($\phi = 1$) にて膨潤した AS-3 膜の観察画像を Fig. 9 (d), (e) にそれぞれ示す。AS-3 膜の網目状構造はメタノール分率が増加するにつれて明瞭でなくなり $\phi = 1$ では観察されなくなることから, 網目構造体のメッシュサイズが ϕ の増加とともに小さくなることがわかる。また, AA 膜では溶媒組成による構造の違いはみられなかった。

AS-3 の水膨潤膜でみられた網目状構造 (Fig. 9 (c)) について考察する。前に述べたように, アルギン酸ゲルの架橋点はグルロン酸が連続した G ブロック部で主に形成され, 安定な架橋点が形成されるためにはグルロン酸が多数連続した大きな G ブロック部が必要である。¹³⁾グルロン酸部位に硫酸基が導入されると G ブロックの連続性は失われる。従って AS 膜では, 硫酸化されていない G ブロック部に架橋は局在化する傾向があると考えられる。このため AS 膜では, 硫酸化されている AA ブロック (S-AA) を多く含むドメイン (S-AA リッチドメイン) と硫酸化されていない AA ブロック (G-AA) を多く含むドメイン (G-AA リッチドメイン) とは架橋密度が大きく異なっている。架橋密度が低く親水性の高い S-AA リッチドメインは, 架橋密度が高く親水性の低い G-AA リッチドメインよりも水中では大きく膨潤する。AS-3 の水膨潤膜は, S-AA リッチドメインと G-AA リッチドメインからなる共連続な二相構造をとるものと考えられる。AS-3 のメタノール膨潤膜では, 明確な相分離構造は見られなかった (Fig. 9 (e)). これは S-AA リッチドメインと G-AA リッチドメイン間のメタノールに対する親溶媒性の差が小さく, 両ドメイン間の密度 (膨潤度) の差がほとんどなくなるためである。

AS-3 の溶媒透過挙動の ϕ 依存性 (Fig. 7) は, 同膜の高次構造の ϕ 依存性 (Fig. 9 (c)~(e)) によって定性的

Fig. 9 Confocal laser scanning microscope images of (a) AA, (b) AS-1, and (c) AS-3 membranes swollen in distilled water ($\phi = 0$); (d) AS-3 membrane swollen in methanol aqueous solution ($\phi = 0.68$); (e) AS-3 membrane swollen in methanol ($\phi = 1$).

に説明できる。AS-3 のような架橋密度の低い AS 膜では、蒸留水中においては S-AA リッチドメインが大きく膨潤し、網目状相分離構造の大きな網目部分の親水性領域を溶媒が流路として透過するため透過速度は大きい。一方、メタノール中では膜中の粗密差がなくなり流路が形成されなくなるため溶媒の透過は妨げられる。AS 膜ではマクロな膨潤度よりも網目状高次構造のメッシュサイズの方が強い ϕ 依存性をもち、溶媒透過性の支配因子として作用している。

4 結 言

低架橋密度の硫酸化アルギン酸 (AS) 膜の圧力勾配下の溶媒透過速度は、アルギン酸膜と比較して低メタノール濃度では非常に高かったが、メタノールの重量分率 (ϕ) が増加するにつれ急激に減少し $\phi = 0.6$ 以上では溶媒透過が起こらなくなった。一方、同膜の膨潤度の ϕ 依存性は非常に小さく、中性ゲルにみられるような溶媒透過速度と膨潤度の単純な相関関係はみられなかった。共焦点レーザー顕微鏡による観察の結果、AS 膜の水膨潤状態では網目状の高次構造が観察された。この網目状の高次構造は主に S-AA リッチドメインから形成される架橋密度が低く親水性が高い領域（ポリマーネットワークが希薄な領域）と、主に G-AA リッチドメインから形成される架橋密度が高く親水性が低い領域（ポリマーネットワークが濃厚な領域）からなる二相の共連続構造であると考えられる。高次構造の網目サイズは、 ϕ が増加すると両ブロック間の親溶媒性の差が小さくなるため急激に減少した。AS 膜の溶媒透過特性の支配因子は、網目状高次構造の網目サイズであることがわかった。

参 考 文 献

- 1) O. Smidsrod, A. Haug and B. Larsen, "The influence of pH on the rate of hydrolysis of acidic polysaccharides", *Acta Chemica Scandinavica*, Vol.20, No.4, pp.1026-1034 (1966).
- 2) A. Haug, S. Myklestad, B. Larsen and O. Smidsrod, "Correlation between chemical structure and physical properties of alginates", *Acta Chemica Scandinavica*, Vol.21, No.3, pp.768-778 (1967).
- 3) B. Larsen, O. Smidsrod, A. Haug and T. Painter, "Determination by a kinetic method of the nearest-neighbour frequencies in a fragment of alginic acid", *Acta Chemica Scandinavica*, Vol.23, No.7, pp.2375-2388 (1969).
- 4) H. Thiele, W. Jorachky, K. Plohnke, A. Wiechen, R. Wolf and A. Wollmer, "Prinzip einer strukturbildung ionen ordnen fadenmoleküle", *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, Vol.197, No.1-2, pp.26-35 (1964).
- 5) M. Rinaudo, "Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials", *Polymer International*, Vol.57, No.3, pp.397-430 (2008).
- 6) Y. Kasai, A. Akahira, S. Kakuta, A. Abudula, K. Urayama and T. Takigawa, "Preparation and electrochemical Properties of Alginate Sulfate Electrolyte Membranes", *Kobunshi Ronbunshu*, Vol.65, No.4, pp.295-300 (2008).
- 7) C. K. Yeom, J. G. Jegal and K. H. Lee, "Characterization of relaxation phenomena and permeation behaviors in sodium alginate membrane during pervaporation separation of ethanol-water mixture", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.62, No.10, pp.1561-1576 (1996).
- 8) U. S. Toti and T. M. Aminabhavi, "Different viscosity grade sodium alginate and modified sodium alginate membranes in pervaporation separation of water + acetic acid and water +

- isopropanol mixtures", *Journal of Membrane Science*, Vol.228, No.2, pp.199-208 (2004).
- 9) Y. Shi, X. Wang and G. Chen, "Pervaporation characteristics and solution-diffusion behaviors through sodium alginate dense membrane", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.61, No.8, pp.1387-1394 (1996).
- 10) A. Mochizuki, S. Amiya, Y. Sato, H. Ogawara and S. Yamashita, "Pervaporation separation of water/ethanol mixtures through polysaccharide membranes. IV. The relationships between the permselectivity of alginic acid membrane and its solid state structure", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.40, No.3-4, pp.385-400 (1990).
- 11) T. Uragami and M. Saito, "Studies on syntheses and permeabilities of special polymer membranes. 68. Analysis of permeation and separation characteristics and new technique for separation of aqueous alcoholic solutions through alginic acid membranes", *Separation Science and Technology*, Vol.24, No.7-8, pp.541-554 (1989).
- 12) D. Mihai, G. Mocanu and A. Carpov, "Chemical reactions on polysaccharides. I. Pullulan sulfation", *European Polymer Journal*, Vol.37, No.3, pp.541-546 (2001).
- 13) K. I. Draget, G. Skjak-Braek and O. Smidsrod, "Alginic acid gels : the effect of alginate chemical composition and molecular weight", *Carbohydrate Polymers*, Vol.25, No.1, pp.31-38 (1994).
- 14) A. Ikeda, A. Takemura and H. Ono, "Preparation of low-molecular weight alginic acid by acid hydrolysis", *Carbohydrate Polymers*, Vol.42, No.4, pp.421-425 (2000).
- 15) K. I. Draget, G. Skjak-Braek, B. E. Christensen, O. Gaserod and O. Smidsrod, "Swelling and partial solubilization of alginic acid gel beads in acidic buffer", *Carbohydrate Polymers*, Vol.29, No.3, pp.209-215 (1996).
- 16) S. Nosaka, T. Ishida, K. Urayama and T. Takiwaga, "Steady flow properties of a mixed solvent through a poly(N-isopropylacrylamide) gel", *Journal of Membrane Science*, Vol.305, No.1-2, pp.325-331 (2007).
- 17) Y. Hirokawa, H. Jinnai, Y. Nishikawa, T. Okamoto and T. Hashimoto, "Direct observation of internal structures in poly(N-isopropylacrylamide) chemical gels", *Macromolecules*, Vol.32, No.21, pp.7093-7099 (1999).