

圧電アドミタンスによる高分子ゲル膨潤特性計測装置の開発研究*

江 鐘 偉^{*1}, 李 芬 蘭^{*2}, 三 浦 大 介^{*2}Development of Piezoelectric Measuring Device for Evaluation of
Polymer Gel Swelling CharacteristicsZhongwei JIANG^{*3}, Fenlan LI and Daisuke MIURA^{*3} Department of Mechanical Engineering, Yamaguchi University,
2-16-1 Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi, 755-8611 Japan

This paper is concerned with the development of an in-situ measuring device for evaluating the swelling/deswelling characteristic of temperature responsive polymer gels by the piezoelectric admittance measuring technique. The device is a simple cantilever type transducer, which consists of an aluminum cantilever beam, a piezoceramic patch and a probe coated with the polymer gel. The probe can be easily assembled to the cantilever transducer with a double-stick tape. In this paper, the characteristic of the transducer is investigated first with the aid of FEM analysis method. Based on the simulation results, a prototype piezo-transducer and probe coated by polymer gels are made. The characteristic of the gel is tested in situ experimentally. The results validated that the water content in the gel can be detected simply by the transducer. Furthermore, two kinds of membrane coating methods were investigated. The results obtained by the proposed transducer indicate that the directly coated gel membrane has higher temperature response in the water content than the pasted gel membrane.

Key Words: Piezoelectric Transducer, Cantilever Beam, Impedance Measurement, Characteristic Measuring, PNIAAm Polymer Membrane

1 緒 言

温度応答性高分子ゲルは外部温度変化によりその特性を大きく変化すること、特にその膨潤度が温度により変化するという興味深い特性を有することから次世代デバイスの材料として期待されている^{(1)~(3)}。この特性を利用してゲル中の物質透過性の温度制御を行うこと^{(4)~(5)}でマイクロ化学チップ用ケミカルバルブ⁽⁶⁾やゲルの親水性を温度制御することで細胞培養シート⁽⁷⁾や水処理用分離膜^{(8)~(10)}への応用などが考えられている。このような温度応答性ゲルを種々の応用分野に最適化した材料設計を行う上で、このゲルの温度変化に対する膨潤度を正確、かつインシチューで測定することが強く求められている。

しかしながら、温度応答性高分子ゲルの膨潤度測定においては、調製した高分子膜の親水性を計測・評価するために電子天秤を用いることが多い^{(4)~(6)}。具体的な測定方法としては、調整した高分子膜を一定の大きさに切り、温度を一定にした溶液に所定時間浸漬させ

た後、取り出して天秤でその重さを量る。その重さにより膜ならびに水の密度から膜の膨潤度を算出する。本方法の問題点として、評価対象の高分子ゲルを溶液から一旦取り出す必要があるため、インシチュー測定は不可能で、測定誤差も大きい。また、電子天秤を利用するため、サイズの小さい薄膜ゲルの測定には不向きである。このほかには、溶液中に膜を浸漬させた状態で、ゲルサイズの変化から膨潤度を算出する方法^{(11)~(13)}や浮力を利用した測定方法もあるが、前者は正確な測定が困難であり、また後者はインシチュー測定に不向きである。

一方、共振周波数の変化を利用した微小質量の検出方法がある。そのうち、構造物の機械的インピーダンス変化をそれに取り付けている圧電素子の電氣的インピーダンス変化で計測する高感度な計測技術が提案されている^{(14)~(15)}。そこで本研究では、溶液中で正確、かつインシチューで高分子ゲルの膨潤度を測定する新しい手法の確立を目指して、温度応答性高分子ゲルの膨潤特性を溶液中で計測できる圧電素子を取り付けたカンチレバー型計測装置を提案する。本論文においては、まずカンチレバー型圧電トランスデューサを有限要素解析法により設計・解析し、数値シミュレーションにより高分子ゲルの含水量変化が圧電アドミタンス

* 原稿受付 2005年5月9日。

*¹ 正員, 山口大学工学部(〒755-8611 宇部市常盤台2-16-1)。*² 山口大学大学院理工学研究科。

E-mail: jiang@yamaguchi-u.ac.jp

周波数変化との関係を見出す。解析結果を踏まえて、温度応答性高分子ゲルの作製と圧電セラミックを取り付けたトランスデューサの試作を行う。最後に、本装置を用いて溶液の温度変化に対する高分子ゲルの膨潤度の実測実験を行い、本研究で提案した圧電アドミタンスによる計測技術の有効性を検証する。

2 圧電トランスデューサ設計と試作

2.1 圧電トランスデューサとプローブの解析モデル

温度応答性高分子ゲル膜は乾燥させてしまうと温度特性が変化する場合があるため、水中で保管することが望ましい。また、高分子ゲル膜の膨潤特性の評価を溶液で行うことを考えると、高分子ゲル膜を直接に圧電トランスデューサに取り付けるのは実験上取り扱いにくい。そのため、本研究では高分子ゲル膜を圧電トランスデューサと分離したプローブに固定化する方法を採用する。

図1に本研究で設計した圧電トランスデューサに高分子ゲルプローブを取り付けた高分子ゲル膨潤特性評価用計測装置の概略図と寸法を示す。圧電トランスデューサは長さ75mmの片持ちアルミニウムはりに大きさ10x5x0.3mmのセラミック圧電素子を貼り付けた構造となっている。また、高分子ゲルプローブは30x5x0.5mmのアルミ板に10x5x0.1mmのゲル膜を固定化するものである。なお、本解析モデルの寸法は、実験検証を行うため実験室レベルで試作可能なサイズにしている。

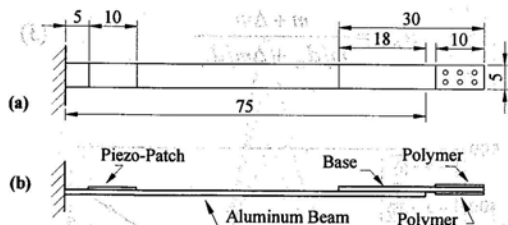


Fig 1 Schematic of piezoelectric measuring device.

はじめに、図1に示す圧電トランスデューサの特性を把握するため、有限要素法を用いて数値シミュレーションを行う。解析に使用するアルミ板、圧電素子、高分子ゲル膜の物性値は表1に示す。また、高分子ゲル膜の質量の変化を圧電素子のインピーダンス変化で計測するため、図2に示すように抵抗を介して圧電素

子に入力電圧を印加するようにした。この場合、入力電圧を $v_{in} = Ae^{(i\omega t + j\theta)}$ とすると、圧電素子のアドミタンス Y は

$$Y(\omega) = \frac{V_{in}(\omega) - V_{out}(\omega)}{RV_{out}(\omega)} \quad (1)$$

となる。数値シミュレーションにおいては入力電圧振幅を $A=1V$ 、抵抗値を $R=1000\Omega$ とした。

図1に示すトランスデューサ本体のみの場合と高分子ゲルプローブを取り付けた場合に対し、それぞれ周波数解析を行った。さらに圧電素子と直列抵抗により得られた出力電圧を式(1)に代入しそれぞれのアドミタンス周波数応答を求め図3に示す。なお、アドミタンスの実部がその周波数特性を顕著に表せるため以下の結果についてはすべて実部のみを表示することとする。図より、高分子ゲルプローブの有無に関わらず22~40kHz間に大きなピークが見られること、プローブを取り付けることによりアドミタンスのピーク波形が左へシフトしていることがわかる。

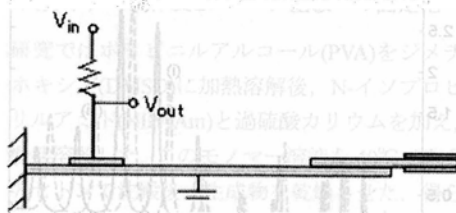


Fig 2 Analytical model for admittance calculation.

Table 1 Material properties.

Aluminum beam		
Young's modulus [Pa]	E	7e10
Poisson's ratio	ν	0.345
Density [kg/m ³]	ρ	2698
Piezoelectric patch		
Density [kg/m ³]	ρ	8000
Elastic constant [m ² /N]	S_{11}^E	14.8e-12
	S_{33}^E	18.1e-12
Specific Inductive Capacity	$\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$	5000
	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	5440
Piezoelectric Constant[m/V]	d_{31}	-287e-12
	d_{33}	635e-12
	d_{15}	930e-12
Polymer (membrane)		
Young's modulus [Pa]	E	1.23e06
Poisson's ratio	ν	0
Density [kg/m ³]	ρ	1300

次に、図3に示すアドミタンス値が最も大きい周波数領域(22~34kHz)について高分子ゲル膜への吸着質量を変化させた詳細な解析を行う。図4には、高分子ゲル膜のサイズを一定とし、密度を変化させることでゲルの質量を0から10mgまでに増加させた場合の数値シミュレーション結果を示す。また、図中の3つのピーク波形に対してそれぞれのピーク周波数変化量 Δf を求め、質量 Δm の関数として図5にプロットした。図5より、ピーク周波数の変化は質量に対して線形的であることがわかる。また、3つのケースに対して最小二乗法により係数 $k = \Delta f / \Delta m$ を求めると、それぞれ(i)42.49, (ii)29.2, (iii)36.0[Hz/mg]であった。これより、周波数24.5kHz付近のピーク波形(i)においては周波数の変化が最も大きい。以下の解析を、主に22~27kHzの領域を対象とし進めることとする。

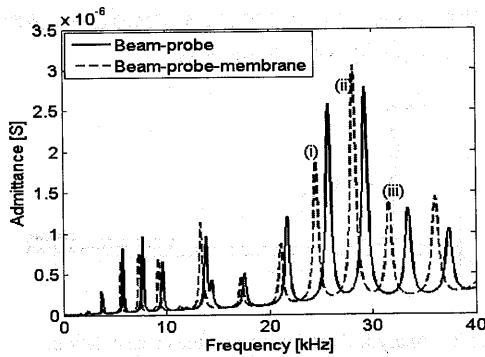


Fig 3 Admittance responses of piezo-transducer with and without the polymer gel probe.

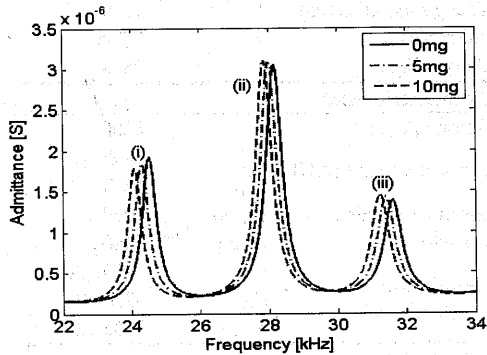


Fig 4 Variation of admittance waveforms with a mass increase of polymer gel.

前述の解析ではゲル膜のサイズを一定として解析を行ったが、実際は高分子ゲル膜を温水中に浸けると水分を吸収して膨潤する。この場合、高分子ゲルの膨潤によって高分子ゲルの厚さが変化することを考えると、ゲル厚さによる影響を調べておく必要がある。そこで、高分子ゲル膜が吸収した水分の質量変化を Δm 、水の密度を d_w 、体積変化を $\Delta V = \Delta m / d_w$ とすると、ゲル膜の厚さを次式より見積もることができる。

$$\Delta h_{\Delta m} = \frac{\Delta m}{S d_w} \quad (2)$$

ここに S はゲル膜の面積である。

さて、ゲル膜の質量を一定とし、厚さのみを変化させた場合の数値シミュレーションの結果を図6に示す。図より、高分子ゲルの厚さを倍々増加してもアドミタンス波形にはほとんど変化が見られないことがわかる。ついでに、解析に与えておく必要のある高分子ゲルのヤング率の影響を調べる。ヤング率を30%ほど増減させた場合の結果を図7に示す。図よりゲルのヤング率が30%程度変化しても、そのアドミタンスピーク波形に影響をほとんど与えないと言える。

上記のことから、アドミタンス波形のピーク周波数がゲル膜の質量変化に最も影響されることがわかる。そこで、解析モデルに与える高分子ゲルの等価密度を次のように考える。水分吸収によるゲルの質量変化を Δm とし、ゲル乾燥時の質量を m 、密度を d_m とすると、高分子ゲルの等価密度が次式により換算される。

$$d_{\Delta m} = \frac{m + \Delta m}{m/d_m + \Delta m/d_w} \quad (3)$$

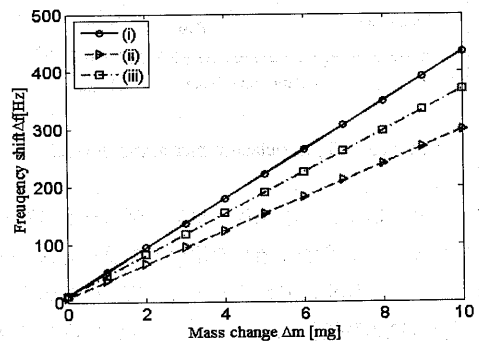


Fig 5 Frequency shift as function of the adsorbed mass.

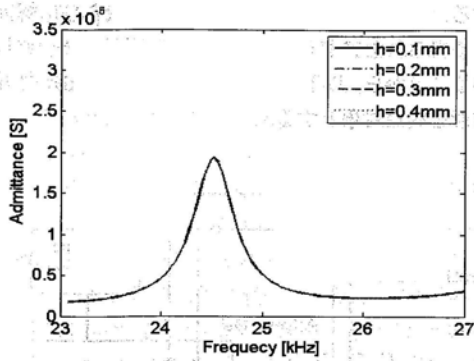


Fig 6 Variation of admittance waveforms with a thickness change in polymer gel($E=1.23E6Pa$, mass =26mg are constant).

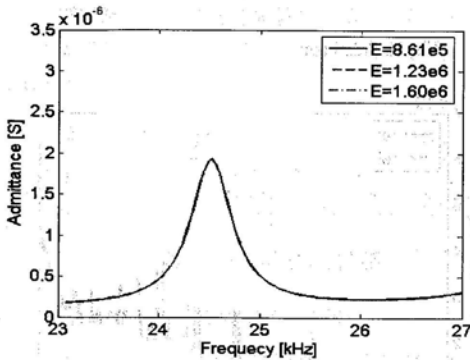


Fig 7 Variation of admittance waveforms with the Young's modulus change in polymer gel(thickness=0.2mm, density=1300kg/m³ are constant).

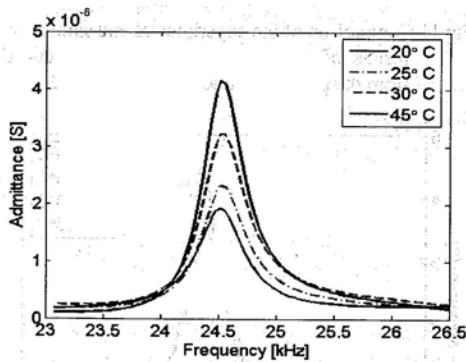


Fig 8 Variation of admittance waveforms with temperature increase (simulation results).

最後に、温度の変化によって圧電トランスデューサならびに高分子ゲル用プローブ基板のアドミタンス周波数応答が変化することが予想される。そこで、トラ

ンスデューサならびに高分子ゲル用プローブ基板の物性値に温度膨張係数を負荷し、温度変化によるアドミタンスの変化を解析した。その結果を図8に示す。図より、温度の上昇によりピーク波形の振幅が増加したものの、ピーク周波数の変化にあまり影響を及ぼさないことが確認された。従って、アドミタンスピーク波形に対してそのピーク周波数シフト量を用いれば、温度などによる影響に左右されず高分子ゲルの含水量を簡単かつ正確に把握することができる。

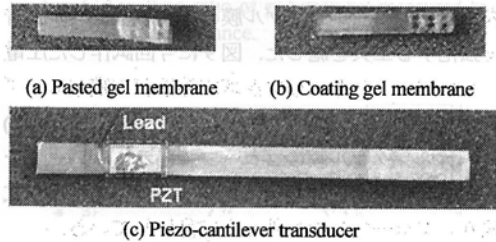


Fig 9 Prototype polymer gel probe and piezo-transducer.

2.2 高分子ゲルの作製とプローブ基板への固定化

本研究ではポリビニルアルコール(PVA)をジメチルスルホキシド(DMSO)に加熱溶解後、N-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)と過硫酸カリウムを加え、室温で攪拌溶解した。このモノマー溶液を40°Cで重合させ、アセトンで沈殿後、生成物を乾燥させた。得られたポリマー、スルホン酸基を有する高分子アニオン、PVAをDMSOに加熱溶解し、ポリマー溶液を得た。

本ポリマー溶液を用いて作製するポリ N-イソプロピルアクリルアミド(PNIPAAm)を含む温度応答性高分子膜には次の膨潤特性が予想される。PNIPAAm鎖は下限臨界溶解温度(LCST)以下では親水性であるため膜の膨潤度は高く、LCST以上になると疎水性となるため膨潤度は低くなる。

本研究では上記のポリマー溶液を用いて2種類のコーティング方法によって高分子ゲル膜を作製し、プローブ基板へ固定化した。一つはポリマー溶液をキャスト後、乾燥させて固体膜にした後にアルミ基板へ貼り付ける方法であり、この膜を接着ゲル膜とする。もう一つは作製したポリマー溶液を直接アルミ基板へ塗布し、乾燥させる方法であり、この膜をコーティングゲル膜とする。後者の場合はゲル膜を基板へ固定化した後、アルミ板ごとに160°Cで20min熱処理し、0.025vol% グルタルアルデヒド水溶液で1日架橋処理を行った。

前者の場合は同様な架橋処理を行った後、PVA 水溶液を接着剤として用い、接着ゲル膜をアルミ基板へ貼り付けた。

2.3 圧電トランスデューサとゲルプローブの試作

本研究において、温度応答性ゲル膜プローブは $30 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}$ のアルミ基板にゲル膜を固定化することで作製した。ゲル膜をアルミ基板に固定化する際に、前述の2通りの方法を用いた。さらにアルミ基板先端 10 mm の範囲に 1 mm の穴を6個空けることで、ゲル膜が穴を通してつながせ、ゲル膜のアルミ基板への固着力を強化する工夫を施した。図9に今回試作した圧電トランスデューサならびに温度応答性ゲル膜プローブを示す。図9(a)は接着ゲル膜のプローブであり、図9(b)はコーティングゲル膜のプローブである。プローブをトランスデューサの先端に両面テープで接着する方式を取り、プローブの取り外しを容易にしている。

温度応答性ゲル膜を水中に浸漬すると膜が膨潤しそれに吸着された水分により膜の質量が変化する。本圧電トランスデューサを用いた計測システム(図10)について説明する。ゲル膜の質量変化が圧電トランスデューサの機械的インピーダンスの変化をもたらすので、その機械的インピーダンス変化を圧電素子の電気的インピーダンスで計測する。本計測技術を用いれば、ゲル膜の質量変化を高精度で計測できる。本実験ではプローブのゲル膜部を水中に浸け、水温を変化させながら、高分子ゲルの膨潤による膜の質量変化を、トランスデューサに取り付けられた圧電素子の電気的アドミタンス(インピーダンスの逆数)の変化で計測する。その結果に基づき、温度変化によるゲル膜の含水量を調べ、高分子ゲルの膨潤度を評価する。

圧電素子のアドミタンス応答計測にあたり、はじめに、トランスデューサのアドミタンス周波数応答を調べる。高分子ゲルプローブをトランスデューサに取り付け空気中に設置し、インピーダンスアナライザー(HP4912A)によりトランスデューサに貼り付けた圧電素子のアドミタンス周波数応答を測定した。その実測結果を前節で得られた数値解析結果と合わせて図11に示す。全体の特性を把握するために掃引周波数範囲を $0 \sim 40 \text{ kHz}$ 、掃引周波数ステップを 50 Hz とした。図より、数値解析結果が実験結果とほぼ同様な傾向を示すことがわかる。一方、 $0 \sim 40 \text{ kHz}$ の全領域のアドミタンス波形を用いて、高分子ゲルの含水量を評価することは可能であるが、実験においては計測に長時間を

要する。また、図より 25 kHz 付近で実験ならびに解析により得られたアドミタンスピーク波形がほぼ一致していることから、以下の実験検証では $22 \sim 27 \text{ kHz}$ 付近の波形を測定対象とする。

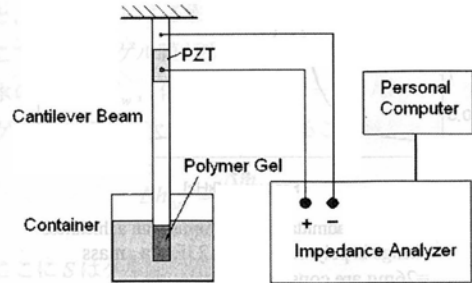


Fig 10 Admittance response measuring system..

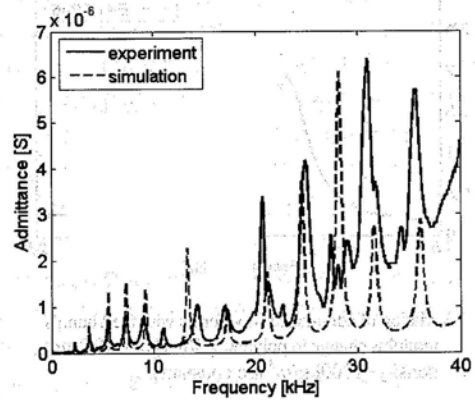


Fig 11 Comparison of the experimental and simulation results of the admittance responses obtained from the piezo-transducer with gel probe.

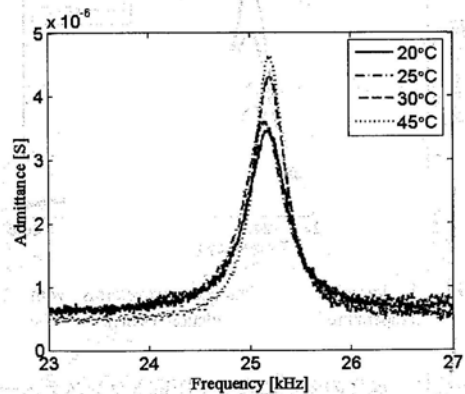


Fig 12 Variation of admittance waveforms with temperature increase (experimental results).

また、高分子ゲル膜の膨潤特性を計測する前に、まず温度が圧電トランスデューサ自身に与える影響について調べる。そのため、高分子ゲルをコーティングしていないプローブ用アルミ基板を圧電トランスデューサに取り付け、プローブの先端部を温水に挿入したまま、水温を変化させながらトランスデューサの圧電アドミタンスの応答を測定した。測定周波数範囲を23kHz~27kHz、掃引周波数ステップを5Hzとした。水温は15°Cから50°Cまで変化させた。測定結果の一部を図12に示す。波形の周波数シフト量を求めた結果を表2に示す。図12ならびに表2より水温の変化に対して圧電トランスデューサのアドミタンス波形のピーク周波数シフト量に多少のばらつきが見られる場合もあるがほぼ影響しないことを確認できる。また、そのばらつきの原因としては水温調整のための温水の入れ替える作業によるものと考えられる。

Table 2 Peak frequency respect to temperature.

T(°C)	20	25	30	45
f(Hz)	25185	25145	25200	25195

3. 高分子ゲル膜特性評価

3.1 電子天秤による従来の測定方法

高分子ゲル膜の膨潤度を評価することに当たり、まず従来の方法を用いて上記のPNIPAAmで作製した固体ゲル膜を50mm正方形に切り取ってその温度変化による膨潤率を計測する。具体的には、所定温度のイオン交換水に3時間以上膜を浸漬させた後に、膜表面の余分な水分を拭き取り、電子天秤(A&D製、FA-200)により湿潤重量を測定した。水溶液の温度を変化させて同様な実験を繰り返し行った。この膜の含水率の温度変化を図13に示す。図中の膨潤度(体積変化率)Hは下記の式より求めた⁽⁵⁾。

$$H = \frac{(W_w - D_w)/1.0}{(W_w - D_w)/1.0 + (D_w/1.3)} \quad (4)$$

ここで、 W_w [g]は湿潤重量、 D_w [g]は乾燥重量である。また1.0と1.3はそれぞれ水とポリマーの密度である。

本測定方法では、計測前に膜表面の水分を拭き取る必要があり、また、室温との温度差が大きいほどゲル膜表面温度が著しく変化する。そのため、計測誤差も大きくなると予想される。正確な膨潤度を測定するためには、水溶液中に浸けたままで膜の膨潤度を計測する方法が必要である。

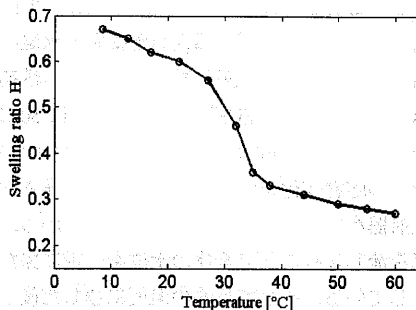


Fig 13 Swelling ratio of polymer gel measured by electric balance.

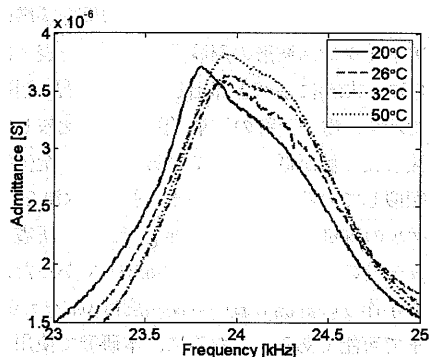


Fig 14 Admittance response variations of the pasted gel probe with an increase of temperature.

3.2 圧電トランスデューサによる新しい測定方法

前述のように電子天秤を用いた場合、溶液中におけるインシチュー測定は不可能であり、かつ薄くて小さいサイズのゲルの測定に不向きである点が挙げられる。そこで本研究で提案した圧電トランスデューサを用いて測定に試みる。その場合ゲルの膨潤度 H_e は式(4)を見習って、式(5)のように与えることができる。

$$H_e = \frac{\Delta m / d_w}{\Delta m / d_w + V_m} = \frac{\Delta f / (k d_w)}{\Delta f / (k d_w) + V_m} \quad (5)$$

ここに、 Δm と Δf はそれぞれゲル膜の吸着した水分量と圧電トランスデューサのアドミタンス波形のピーク周波数シフト量である。また、 V_m と d_w はそれぞれ乾燥時のゲル膜の体積と水の密度である。 k は図5に示す解析から求めた係数である。

本研究では2種類の方法で高分子ゲル膜を作製している。はじめに、接着ゲル膜について、本圧電トランスデューサを用いて温度変化による膜の膨潤度を水溶

液中で計測する実験を行う。計測実験手順としては、容器に高分子ゲルプローブを挿入したまま、水温を低温から高温へと変化させながら計測を行った。最初の水温を20℃に設定し、以後6℃ずつ、最終的に50℃まで温度を上昇させながら、圧電トランスデューサのアドミタンスの応答変化を計測した。水温を上昇させる際に、注射器を使い一定量の水を汲み捨ててから、同量の熱湯を流し込むことで全体の水位を一定に保たせる工夫をしている。そして目的の温度に達した後5分間を待ってから計測を開始する。このような繰り返し実験により得られたアドミタンス応答変化を図14に示す。また、乾燥膜について計測した結果を基準に算出したアドミタンス波形の周波数シフト量を表3に示す。さらに、式(5)に基づき算出した膨潤度 H_e を図15に破線で示す。電子天秤の結果(図13)と比較してみると、接着膜の値が低めに出ているものの、全体的な傾向は類似していることが分かる。また、水温20℃の場合、ゲルの質量変化が $\Delta m = 8.59 \text{ mg}$ であり、圧電トランスデューサの周波数変化は $\Delta f = 365 \text{ Hz}$ であった。従って、本手作りの計測装置の計測精度は $\Delta m / \Delta f = 0.023 \text{ mg/Hz}$ まで可能である。ちなみに、本研究で使用した電子天秤の精度は0.1mgであった。なお、本研究で提案した高分子ゲル膨潤度計測装置の計測精度は、圧電トランスデューサとセンサプローブの構造設計、試作加工精度、計測対象周波数と掃引周波数分解能などへの工夫により、 $\mu\text{g/Hz}$ 程度の計測精度を容易に得ることができる。

Table 3 Peak frequency shift respect to temperature (pasted gel membrane).

T (°C)	20	26	32	38	44	50
Δf (Hz)	365	235	215	212	215	205

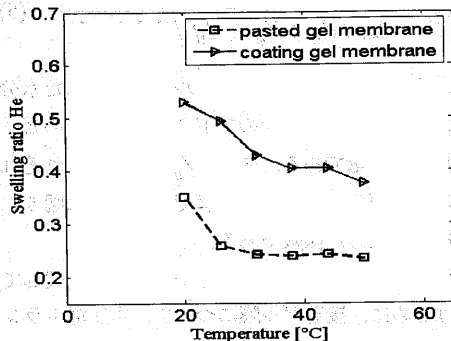


Fig 15 Swelling ratio of polymer gel measured by new method.

Table 4 Peak frequency shift respect to temperature (coating gel membrane).

T (°C)	20	26	32	38	44	50
Δf (Hz)	757	657	507	457	457	407

次に、コーティングゲル膜のプローブについても同様な実験を行った。得られたアドミタンス波形により求めた周波数のシフト量を表4にまとめる。さらに、式(5)を用いて算出した膜の膨潤度を実線で図15に示す。図より、接着ゲル膜よりも、コーティングゲル膜の方が、膜厚が薄いにもかかわらず、膨潤度が大きいことがわかる。これは、接着ゲル膜をプローブに貼り付けた際にポリビニルアルコール水溶液を接着剤として使用したため、膜全体に占めるPNIPAAmの割合が減少し、膨潤度の温度応答性が低下したことが原因と考えられる。その確認を今後の課題とする。

また、電子天秤を使用する場合は膜を水中に浸漬したままでは計測できないこと、評価対象の膜のサイズも50×50mmとある程度大きくしないと計測精度が悪いことを考えると、本研究で提案した圧電アドミタンスによる計測装置は溶液中での計測が可能であることと、微小な高分子ゲル膜に対しても高感度に計測できることなどが特徴として挙げられる。

4. 結 論

本研究では、圧電セラミックを用いたカンチレバー型トランスデューサならびに温度応答性高分子膜を評価するためのプローブを試作し、2種類の高分子膜に対して温度によるゲルの膨潤特性を測定・評価した。得られた結果をまとめると次のようになる。

- (1) 提案したカンチレバー型圧電トランスデューサを用いることで、温度応答性高分子膜の膨潤度を水溶液中でも精度よく計測でき、高分子膜の性能測定の新しい評価法としてその可能性を示した。
- (2) 接着ゲル膜とコーティングゲル膜の2種類の高分子ゲル膜を作製しその温度応答特性を測定した結果から、コーティングゲル膜が接着ゲル膜に比べ薄くなっているにもかかわらず、膨潤度が高いことを示した。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり山口大学工学部応用化学工学科比嘉充氏ならびに山川朋子氏より高分子ゲル膜を提供していただいた。ここに感謝の意を表する。

なお、本研究の一部は日本学術振興会科学研究費助成金萌芽研究(No.16656078)によることを付記する。

参考文献

1. Yuzo Kaneko, Ryo Yoshida, Kiotaka Sakai, Yasuyuki Sakurai Teruo Okano, Temperature-Responsive Shrinking Kinetics of Poly(N-isopropylacrylamide) Copolymer Gels with Hydrophilic and Hydrophobic Comonomers, *Journal of membrane science*, **101**-1-2 (1995), 13-22.
2. Jun Kobayashi, Akihiko Kikuchi, Kiyotaka Sakai, Teruo Okano, Aqueous Chromatography Utilizing pH-/Temperature-Responsive Polymer Stationary Phases to Separate Ionic Bioactive Compounds, *Analytical Chemistry*, **73**-9 (2001), 2027-2033.
3. Hideo Kanazawa, Tatsuo Sunamoto, Yoshikazu Matsushima, Akihiko Kikuchi, Teruo Okano, Temperature-Responsive Chromatographic Separation of Amino acid Phenylthiohydantoin Using Aqueous Media as the Mobile Phase, *Analytical Chemistry*, **72**-24 (2000), 5961-5966.
4. Mitsuru Higa, Tomoko Yamakawa, Control of Transport Modes of Ions Using a Temperature-responsive Charged Membrane, *ACS Symposium Series*, **876** (2004), 324-334.
5. Mitsuru Higa, Tomoko Yamakawa, Design and Preparation of a Novel Temperature-Responsive Ionic Gel. 1. A Fast and Reversible Temperature Response in the Charge Density, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**-43 (2004), 16703-16707.
6. Yoshihiro Ito, Yong Soon Park, Yukio Imanishi, Nanometer-Sized Channel Gating by a Self-Assembled Polypeptide Brush, *Langmuir*, **16**-12 (2000), 5376-5381.
7. Tersuya Shimizu, Masayuki Yamato, Akihiko Kikuchi, Teruo Okano, Cell Sheet Engineering for Myocardial Tissue Reconstruction, *Biomaterials*, **24**-13 (2003), 2309-2316.
8. Toshikatsu Sata, Kouichi Mine, Mitsuru Higa, Change in Permselectivity Between Sulfate and Chloride Ions Through Anion Exchange Membrane, *Journal of membrane Science*, **141**-1 (1998), 137-144.
9. Toshikatsu Sata, Shin-Ichiro Emori, Koji Matsusaki, Transport Properties of Thermally Responsive Anion Exchange Membranes Coating N-isopropylacrylamide in Electrodialysis, *Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics*, **37**-8 (1999), 793-804.
10. Tomoko Yamakawa, Chika Miyamoto, Shinya Ishida, Mitsuru Higa, Koji Matsusaki, Permselectivity of Anions through Gel Membranes Prepared from N-isopropylacrylamide and Poly(vinyl alcohol), *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **29**-6 (2004), 2599-2602.
11. Ryo Yoshida, Katsumi Uchida, Yuzo Kaneko, Kiyotaka Sakai, Akihiko Kikuchi, Yasuhisa Sakurai, Teruo Okano, Comb-type Grafted Hydrogels with Rapid deswelling Response to Temperature Changes, *Nature*, **374**-6519 (1995), 240-242.
12. Takashi Miyata, Noriko Asami, Tadashi Uragami, A Reversibly Antigen-Responsive Hydrogel, *Nature*, **399**-6738 (1999), 766-769.
13. Akira Matsumoto, Ryo Yoshida, Kazunori Kataoka, Glucose-Responsive Polymer Gel Bearing Phenylborate Derivative as a Glucose-Sensing Moiety Operating at the Physiological pH, *Biomacromolecules*, **5**-3 (2004), 1038-1045.
14. Zhongwei Jiang, yasutaka Takeuchi, Health Monitoring Technique for Truss Structure with PZT Patches (Estimation of Fastening Condition of Bolts and Damage Indices, *Nihon Kikai Gakkai Ronbunshi, C (Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineering Series C)*, **69**-679 (2003), 586-592.
15. Zhongwei Jiang, Koichi Nishimura, Seiji Chonan, Structural Damage Monitoring and Localization with Longitudinal Wave Measuring Technique by PZT Patches, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineering*, **67**-660 (2001), 2580-2586.