

# 親水性シリカ - ベンジルアルコール サスペンションのレオロジー

平成 25 年度 修士論文

三重大学大学院 工学研究科  
分子素材工学専攻

亀井 章史

## 目次

第 1 章 緒言	1
第 2 章 実験	
2-1 試料及び試薬	2
2-2 装置	2
2-3 サスペンションの調製	3
2-4 目視観察	3
2-5 レオロジー測定	3
第 3 章 結果と考察	
3-1 目視観察	4
3-2 レオロジー測定 (1)	
3-2-1 動的粘弾性測定	6
3-2-2 $G'$ と $\phi$ の関係	10
3-2-3 $\gamma_c$ と $\phi$ の関係	11
3-2-4 フラクタルゲルモデル	12
3-3 レオロジー測定 (2)	
3-3-1 定常流粘性率測定	14
3-3-2 粘度の時間依存性	14
3-3-3 粘度のせん断速度依存性	18
第 4 章 結論	19
今後の展望	20
参考文献	21
謝辞	22

## 第1章 緒言

レオロジーとは物質の変形や流動に関する学問のことであり、その対象として中でも多いのが固体粒子を液体に分散させたサスペンションである。サスペンションに関する基礎研究は今日に至るまで盛んにおこなわれており、印刷インキや化粧品、研磨剤、コンクリートなどの開発には欠かせないものとなっている。そのサスペンションに分散させる固体粒子の代表的なものとしてフュームドシリカがある。

フュームドシリカは1次粒子が7~40 nmの微粒子シリカであり、一般的には1次粒子が凝集した2次粒子として存在し、その表面にはシロキサンとシラノール基が多く存在する。そのため水やヒドロキシ基を有する液体中で非常に良い分散性を示すが、それらを有しない有機溶媒中ではシリカ凝集粒子間で水素結合を起し凝集体を形成してしまう。しかし、シリカ表面のシラノール基の反応性を利用して有機基を導入することで、有機溶媒中でのシリカの分散性を向上させることができる。シリカに導入する有機基は数多く存在し、そのサスペンションのレオロジー挙動の研究もまた数多く行われている。

フュームドシリカを分散質に用いたサスペンションは、シリカ濃度を高めることにより分散媒中でシリカの3次元網目構造を形成することが知られている。この網目構造はサスペンションに弾性を与え、またせん断をもって破壊され、非ニュートン流動を示す。このような弾性と粘性の両方を兼ね備えた物質は粘弾性物質と呼ばれ、フュームドシリカサスペンションは粘弾性を示す最も代表的なものである。

フュームドシリカサスペンションの粘弾性応答はシリカ濃度によって変化するほか、シリカの表面処理に用いる物質、さらに分散媒によっても変化するため、系統的な研究が必要とされる。

以前の研究でシリカ表面をシリコーンオイルで処理した疎水性フュームドシリカと処理せずシラノール基が残った状態の親水性フュームドシリカを用い、ヒドロキシ基を有する有機溶媒であるベンジルアルコールに分散させサスペンションゲルを調製し、シリカの体積分率 $\phi$ を増加することで形成される凝集構造のレオロジー特性を調査した[1]。親水性シリカ-ベンジルアルコールサスペンションは広範囲で分散し、2相分離も見られない安定したサスペンションであり広い範囲で調査が可能であると考えた。

そのため、本研究では以前研究を行ったシリカの体積分率より低い体積分率でシリカサスペンションを調製し、レオロジー特性の調査を行った。

## 第2章 実験

### 2-1 試料及び試薬

#### 2-1-1 試料

サスペンションの分散質には親水性ヒュームドシリカ (Aerosil-130、日本アエロジル社製) を使用した。物性は Table 1 に示す。

Table 1. Aerosil-130 の物性値

粒径 (nm)	比重 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	表面シラノール基 (1/nm <sup>2</sup> )
16	2.2	130	2

#### 2-1-2 試薬

サスペンションの分散媒にはベンジルアルコール (和光純薬社製) を使用した。分散媒の物性は Table 2 に示す。

Table 2. 分散媒の物性値

分散媒名	沸点 (°C)	密度 (g/mL)	粘度 ( $\eta$ )	屈折率
ベンジルアルコール	205	1.041	5.687	1.538

### 2-2 装置

#### 1) 高速脱泡器

HM-500 (キーエンス社製) は、攪拌モード (自転 : 800 rpm 公転 : 2000 rpm) と脱泡モード (自転 : 60 rpm 公転 : 2200 rpm) で使用した。

#### 2) 高速振とう機

EYELA CM1000 (東京理科機器株式会社製) を使用した。

#### 3) レオメーター

MCR-300 (Paar Physica 社製) を使用した。

#### 4) タッチミキサー

ヤマト科学社製を使用した。

### 2-3 サスペンションの調製

真空加熱乾燥した Aerosil-130 を 30 mL のスクリュウ瓶に量り取り、分散媒を加え高速脱泡器を用いて 2 分攪拌、1 分脱泡処理を行った。その後、タッチミキサーを用いてサンプル全体を均一になじませ、25.0 °C 恒温槽内で高速振とう機を用いて 1500 rpm で振とうした。振とうから 24 時間後、再び高速脱泡器を用いて 2 分攪拌、1 分脱泡処理を行い、これをシリカサスペンションとした。

### 2-4 目視観察

調製後 1 週間静置したシリカサスペンションの様子を観察し、シリカ濃度と時間についての相図を作成した。

### 2-5 レオロジー測定

調製したシリカサスペンションについてレオロジー測定を行った。サンプルは調製直後から恒温槽内で 4 日間静置した後、以下の条件で測定を行った。

MCR-300 にアルミプレート及びコーンプレート（CP75/1：直径 75 mm、コーン角 1°、CP50/1：直径 50 mm、コーン角 1°）を装備し、測定温度  $25 \pm 0.01$  °C、Gap 0.05 mm に設定した。

レオロジー測定として動的粘弾性測定と定常流粘性率測定を行った。動的粘弾性測定は一定の角周波数  $\omega = 1.0$  (rad/s) でひずみ  $\gamma = 0.01 - 1000$  (%) を加え、貯蔵弾性率  $G'$  及び損失弾性率  $G''$  を求めた。定常流粘性率測定は測定前にプレシアを  $1000 \text{ s}^{-1}$  で 30 分間行った後に測定した。せん断速度は 0.1 から  $1000 \text{ s}^{-1}$  の範囲で行った。

## 第3章 結果と考察

### 3-1 目視観察

サスペンションの状態を確認するためにベンジルアルコールを用いて体積分率 $\phi$ を変化させ、1週間目視観察を行った。但し、サンプル調製直後、粉体状のシリカが観察されたものはサスペンションとみなさず、それより低い $\phi$ で観察を行った。1週間の目視観察から a から d に示すような「ゾル」「プレゲル」「ゲル」「染み出し」の4つの相に分け、相図を作成した。Fig. 1.には Aerosil-130 - ベンジルアルコールサスペンションの相図を示す。

a. ゾル

シリカ粒子が分散媒中で均一に分散しており、スクリー瓶を傾けた際に液体のように流動し、シリカ粒子の凝集物が確認できない状態。

b. プレゲル

スクリー瓶を傾けると流動するが、ゲル状の凝集物が確認できる状態。

c. ゲル

スクリー瓶を傾けた際に流動性がなく固体的であり、分散媒の染み出しが見られない状態。

d. 染み出し

ゲル中に含まれる分散媒の一部が外に染み出した状態。

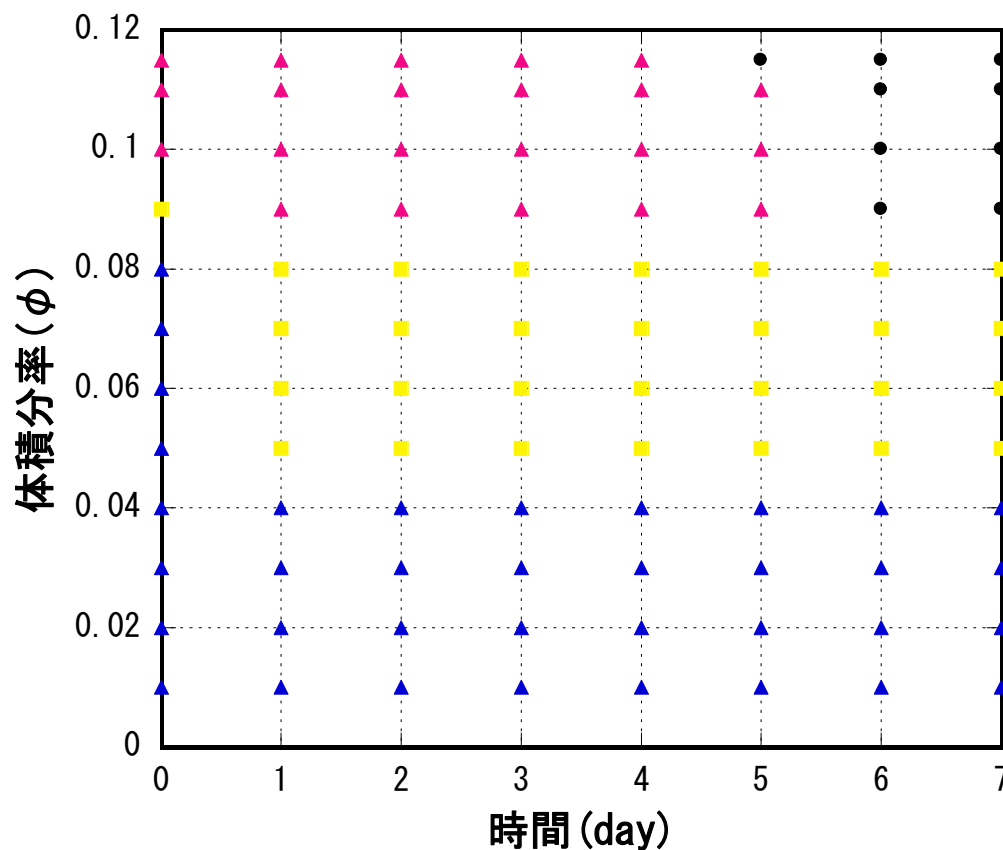


Fig. 1. Aerosil-130 - ベンジルアルコールサスペンションの相図

(▲ : ゾル    ■ : プレゲル    ▲ : ゲル    ● : 染み出し)

相図から  $\phi < 0.040$  でのシリカサスペンションは、1週間後であっても二相分離は起こらず、ゾル状態を維持していた。これは、ベンジルアルコールに依存するヒドロキシ基がシリカ粒子表面のシラノール基と相互作用し、分散を安定化していると考えられる。また、疎水性シリカサスペンションは  $\phi = 0.055$  までしか分散せず、親水性シリカサスペンションの方が高い分散性を示した。このことより、シリカの凝集構造を形成するためには非常に多くのシリカ粒子を要することがわかる。

### 3-2 レオロジー測定 (1)

#### 3-2-1 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定は振動するひずみ  $\gamma$  を試料に加える測定法である。貯蔵弾性率  $G'$  がひずみ  $\gamma$  の大きさに依存しないとき、その領域を線形領域という。

全てのサスペンションにおいて一定の周波数  $\omega=1.0$  (rad/s) でひずみ  $\gamma=0.01 - 1000$  (%) を与え、貯蔵弾性率  $G'$  と損失弾性率  $G''$  を求めた。その結果を Fig. 2. に示す。Fig. 3. には以前測定した体積分率 ( $\phi=0.095\sim0.115$ ) でのサスペンションと重ねたものを示す。Fig. 4. には同じ体積分率  $\phi=0.050$  でシリカ表面を疎水化処理したシリカサスペンションと処理を施していないシリカサスペンションの動的粘弾性測定の結果を示す。

また、測定結果からサスペンションの線形領域における  $G'$  の値を Table 3 に、Aranguren らが提唱した手法[2]を用いて決定した臨界ひずみ  $\gamma_c$  を Fig. 5.、Table 4 に示す。

測定したシリカ濃度範囲においてサスペンションには  $G'$  の線形領域が存在することが確認され、 $G'$  はひずみの増加と共に減少した。一方、 $G''$  はひずみの増加が一度増加しその後減少するストレイン - オーバーシュートが  $\phi=0.060$  以上で見られた。これは、ひずみの増加による構造誘起を示し、シリカ凝集構造を形成する粒子間相互作用はシリカ表面に存在するシラノール基同士の水素結合によるものとわかる。

親水性シリカサスペンションと疎水性シリカサスペンションは同じ体積分率に関わらず、目視観察の結果は親水性サスペンションがプレゲル、疎水性サスペンションがゲルとなった。また、親水性サスペンションの  $G'$  の値は 2 桁程小さく、線形領域の範囲も短くなっている (Fig. 4.)。これは親水性シリカの粒子表面に存在するシラノール基が分散媒のヒドロキシ基と水素結合することで、シラノール基同士の水素結合が弱められるためであると考えられる。

$\gamma_c$  は  $\phi$  に依らずほぼ一定であった。これは高い体積分率でも同じであった。このことから親水性フュームドシリカの凝集構造は  $\phi$  に関わらず一定の応力で構造を破壊することがわかる。

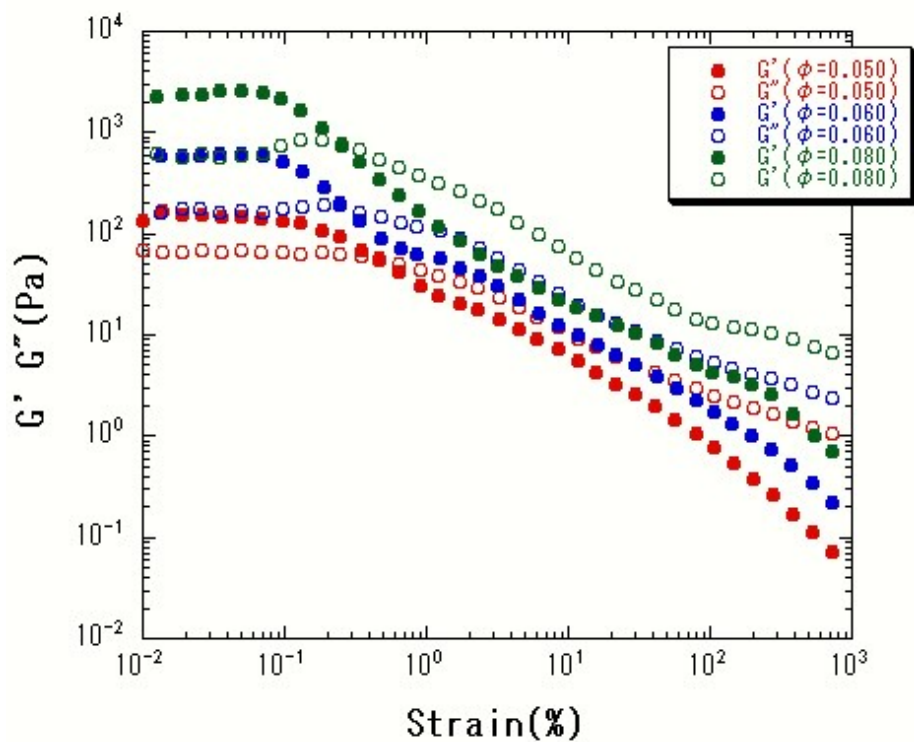


Fig. 2. 親水性シリカサスペンションの  $G'$  と  $G''$  のひずみ依存性

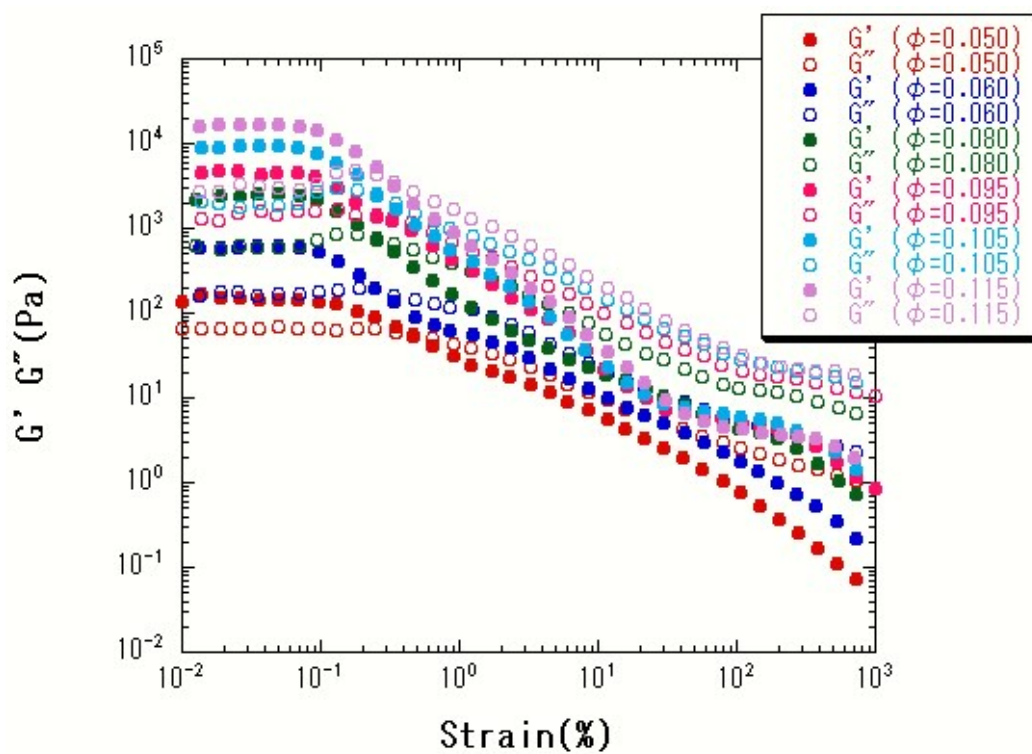


Fig. 3. 親水性シリカサスペンションの  $G'$  と  $G''$  のひずみ依存性

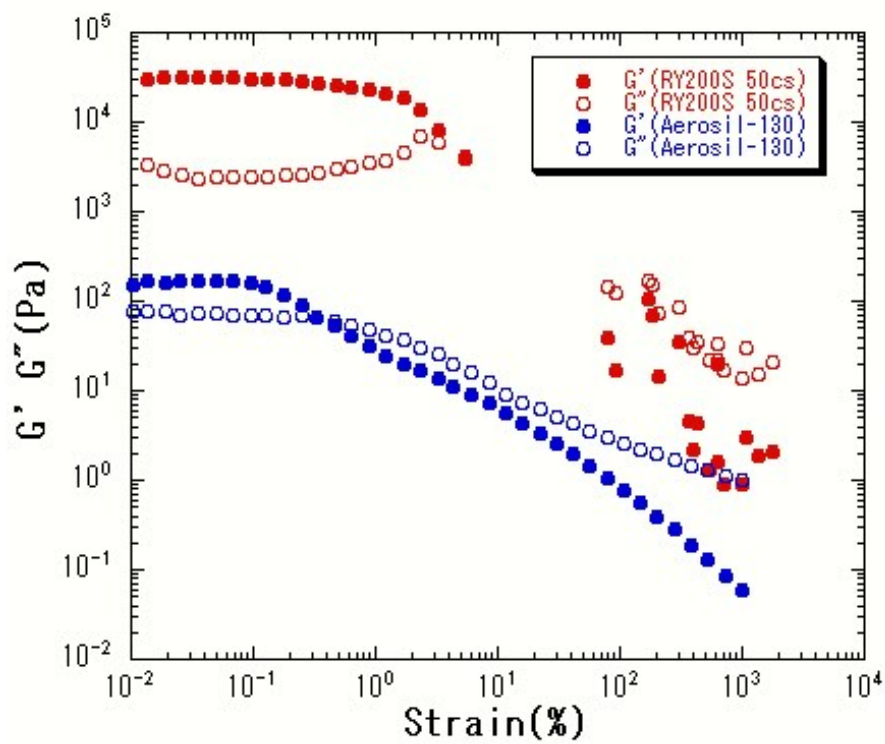
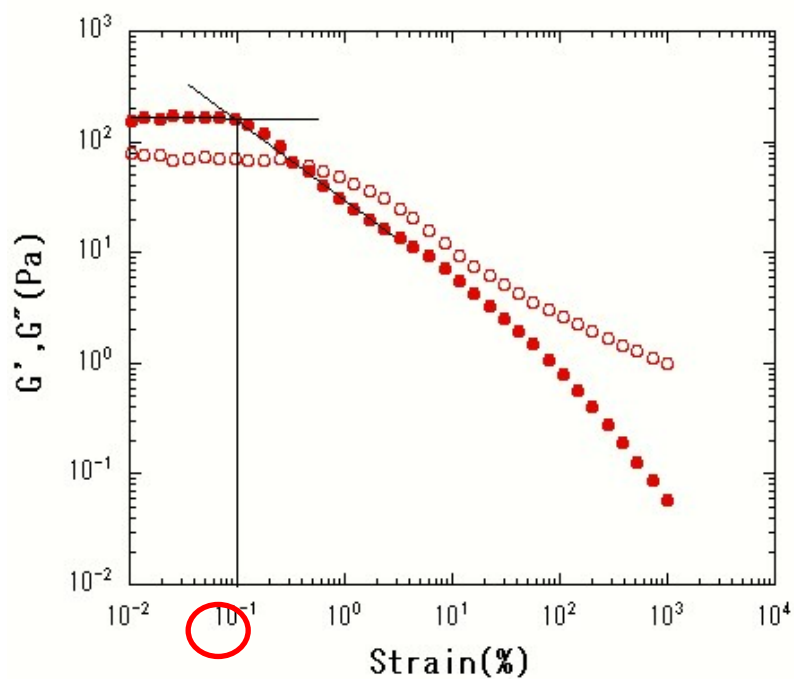


Fig.4. 親水性シリカサスペンション (Aerosil-130) と疎水性シリカサスペンション (RY200S 50cs) との比較 ( $\phi=0.050$ )

Table 3. サスペンションの $\phi$ と $G'$ 

$\phi$	0.050	0.060	0.080	0.095	0.100	0.105	0.110	0.115
$G'$	154	588	2430	4700	6390	9340	11300	16800

Fig. 5.  $\gamma_c$ の決定（親水性シリカサスペンション $\phi=0.050$ ）Table 4.  $\phi$ と $\gamma_c$ 

$\phi$	0.050	0.060	0.080	0.095	0.100	0.105	0.110	0.115
$\gamma_c$	0.100	0.099	0.097	0.100	0.099	0.103	0.100	0.101

### 3-2-3 $G'$ と $\phi$ の関係

サスペンションにおいて、線形領域における  $G'$  と体積分率  $\phi$  との間には次式が成立する。

$$G' \propto \phi^n \quad (1)$$

Table 3.に示した親水性サスペンションの線形領域における  $G'$  と  $\phi$  を (1) 式に従い、両対数プロットした結果と疎水性サスペンションの結果を Fig. 5.に示す。また、べき指数  $n$  の値を Table 5.に示す。

但し、本研究で行った  $\phi=0.050\sim0.080$  での線形領域は周波数依存性を確認しておらず、周波数依存性がない場合における考察である。

全てのサスペンションの  $G'$  と  $\phi$  の両対数プロットはべき乗則に従い、 $\phi$  の増加と共に  $G'$  は増加する。べき指数  $n$  の値は 5.29 であり、疎水性サスペンションよりも大きな値をとった。疎水性シリカの RY200S は表面処理オイルの動粘度が異なり①50cs、②300 cs、③1000 cs である。疎水性サスペンションのプロットはシリコーンオイルの動粘度の増加に伴い親水性サスペンションに近づいていく。これらの結果から粒子同士の相互作用あるいはシリコーンオイル同士の相互作用が関係していることを示唆している。

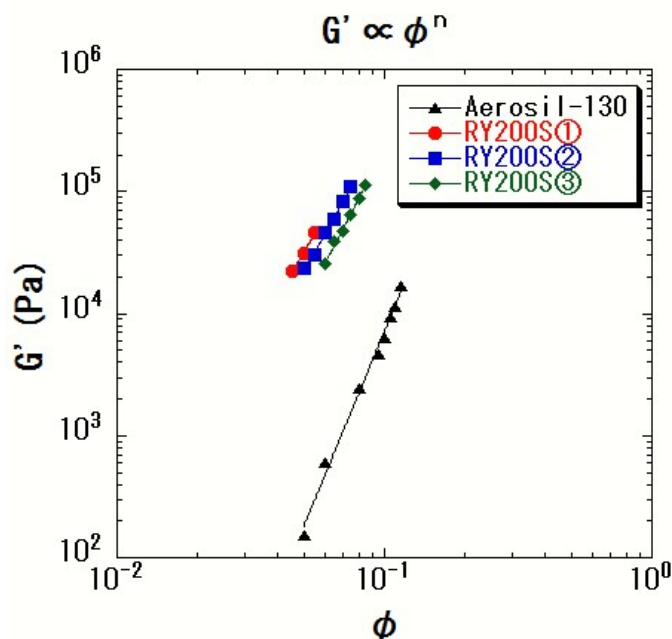


Fig. 6. 親水性サスペンションと疎水性サスペンションの  $G'$  の  $\phi$  依存性

Table 5.  $G'$  と  $\phi$  の両対数プロットのべき指数

Aerosil-130	RY200S①	RY200S②	RY200S③
5.29	3.68	3.89	4.21

### 3-2-3 $\gamma_c$ と $\phi$ の関係

Table 4.に示した $\gamma_c$ と $\phi$ を両対数プロットしたものを Fig. 6.に示す。両対数プロットはべき乗則に従い、得られたべき指数の値は 0.02 をとった。また、各サスペンションのべき指数を Table 6.に示す。

疎水性サスペンションは動粘度の増加に伴いべき指数が増加する。また、RY200S の動粘度が増加するにつれ、 $G'$ と $\phi$ の両対数プロットの傾きは増加し、そのべき指数は親水性サスペンションに近づく。一方、 $\gamma_c$ と $\phi$ の両対数プロットの傾きは動粘度が低くなると共に親水性サスペンションのべき指数に近づく。低い動粘度の場合、シリコーンオイル鎖同士の相互作用が高いものと比べ小さく、シリカ粒子そのものの相互作用が現れるためだと考えられる。

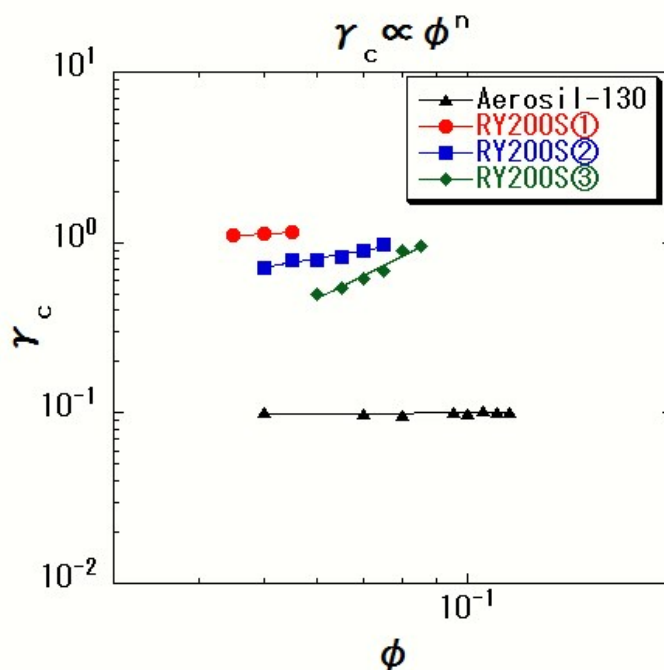


Fig. 7.  $\gamma_c$ と $\phi$ 依存性

Table 6.  $\gamma_c$ と $\phi$ の両対数プロットのべき指数

Aerosil-130	RY200S①	RY200S②	RY200S③
0.02	0.22	0.67	1.99

### 3-2-4 フラクタルゲルモデル

シリカ粒子の凝集構造を解析するために、Shih らによって提唱されたフラクタルゲルモデルを使用する[3]。但し、本研究で測定した  $\phi=0.050\sim0.080$  に関しては目視観察ではプレゲルとしたが、ここではゲルであると仮定して考察を行う。このモデルは凝集したゲルの構造を密に充填されたフラクタル *floc* の集合体であると考え、ゲルの弾性的な性質は *floc* の効果的な骨格に支配されており、隣接する *floc* 間のリンクと *floc* 内のリンクの強度に依存すると想定した。さらに2つのゲル (**strong-link** ゲル、**weak-link** ゲル) に分離することでスケーリング理論を発展させた。*floc* 内つまりシリカの2次粒子内の弾性率と隣接する2次粒子間の弾性率を比較し、2次粒子内の弾性率の方が弱い結合で構造が形成されている場合 **strong-link** ゲル、2次粒子間の弾性率の方が弱い結合で構造が形成されている場合 **weak-link** ゲルである。

本研究で使用した親水性シリカは1次粒子が凝集してできた2次粒子が分散している系であり、Shih らによって提唱されたフラクタルゲルモデルの適応が可能と考えられる。

このモデルでは、**strong-link** ゲルでは  $G'$  と  $\phi$  との関係、 $\gamma_c$  と  $\phi$  との関係は式 (2) と (3)、**weak-link** ゲルでは式 (4) と (5) のように表される。

$$\begin{cases} G' \propto \phi^{(3+x)(3-D)} & (2) \\ \gamma_c \propto \phi^{-(1+x)(3-D)} & (3) \end{cases}$$

$$\begin{cases} G' \propto \phi^{1/(3-D)} & (4) \\ \gamma_c \propto \phi^{1/(3-D)} & (5) \end{cases}$$

ここで、 $D$  はフラクタル次元、 $x$  は骨格のフラクタル次元である。

式 (3) と (5) から  $\phi$  の上昇と共に **strong-link** 領域の  $\gamma_c$  は指数関数的に減少し、**weak-link** 領域の  $\gamma_c$  は指数関数的に上昇しているのがわかる。従って、この依存性から形成したゲルがどのタイプのゲルなのかを定性的に判断でき、 $G'$  とシリカの体積分率の関係からフラクタル次元を求めることができる。しかし、本研究での  $G'$  の指数と  $\phi$  の指数が同じでないことから、どちらのゲルかは判断ができないが、以前の研究で **weak-link** ゲルと判断しフラクタル次元を求めていることから、本研究でも **weak-link** ゲルとしてフラクタル次元を求める。式 (4) に 5.29 を代入すると、フラクタル次元は  $D=2.81$  となった。フラクタル次元の値は 2.81 であり、 $D=3$  に近い。従って、この構造はとても複雑であり、シリカ粒子がより密にパッキングしていることを示唆している。

親水性サスペンションと疎水性サスペンションのフラクタル次元を Table 7. に示す。

Table 7. サスペンションのフラクタル次元

Aerosil-130	RY200S①	RY200S②	RY200S③
2.81	2.73	2.74	2.76

上記の結果から親水性サスペンションは疎水性サスペンションよりもフラクタル次元が大きい。このことからシリカ表面を処理すると、より少ないシリカ粒子でパッキングすることがわかる。

親水性サスペンションはシリカ粒子表面のシラノール基同士の水素結合によってゲルを形成する。しかし、疎水性サスペンションはシリカ - ベンジルアルコールの相互作用が減少し、シリカ粒子同士の相互作用が強調される。よって、シリカ粒子同士の相互作用とシリカ - ベンジルアルコールの相互作用が働くため親水性サスペンションの方がより密にパッキングし、高いフラクタル次元を示したと考えられる。

### 3-3 レオロジー測定 (2)

#### 3-3-1 定常流粘性率測定

全てのサスペンションにおいて測定前にプレシア (1000 s<sup>-1</sup> で 0.5 h) を行い、構造を壊した。その後、各せん断速度 (0.1 - 1000 (s<sup>-1</sup>)) で測定を行った。測定はシリカの体積分率  $\phi=0.040$ 、0.045、0.050 で行った。目視観察では異なる状態を示したがレオロジーの観点からの違いを見るために体積分率を定めた。

#### 3-3-2 粘度の時間依存性

Fig. 8, 9.には  $\phi=0.040$ 、Fig.10, 11.には  $\phi=0.045$ 、Fig. 12, 13.には  $\phi=0.050$  における粘度の時間依存性を示した。

$\phi=0.040$  においてせん断速度 0.1 ~ 3 s<sup>-1</sup> では時間依存性は見られず粘度は測定開始時から一定値である。しかし、せん断速度 5 s<sup>-1</sup> 以上では時間依存性が見られる。時間が経つにつれ粘度が上昇し、やがて一定値に達する。

$\phi=0.045$  においてせん断速度 0.1 ~ 0.3 s<sup>-1</sup> では時間依存性は見られなかったが、せん断速度 1 s<sup>-1</sup> 以上では時間が経過するにつれ粘度が上昇し、やがて一定値に達する。

$\phi=0.050$  において測定したすべてのせん断速度で時間依存性が見られ、時間経過に伴い粘度が増加し、やがて一定値に達した。

粘度の時間依存性はせん断速度が大きくなるにつれて似た挙動を示し、定常状態に達するまでの時間が短くなる傾向が見られた。

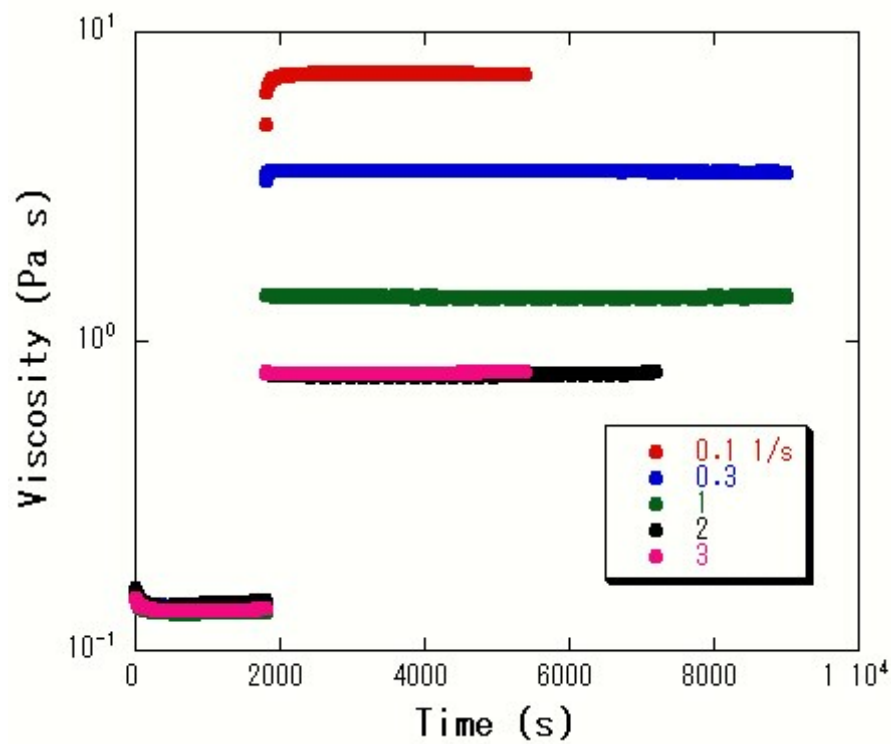


Fig. 8. 粘度の時間依存性 ( $\phi=0.040$  せん断速度 : 0.1, 0.3, 1, 2, 3  $s^{-1}$ )

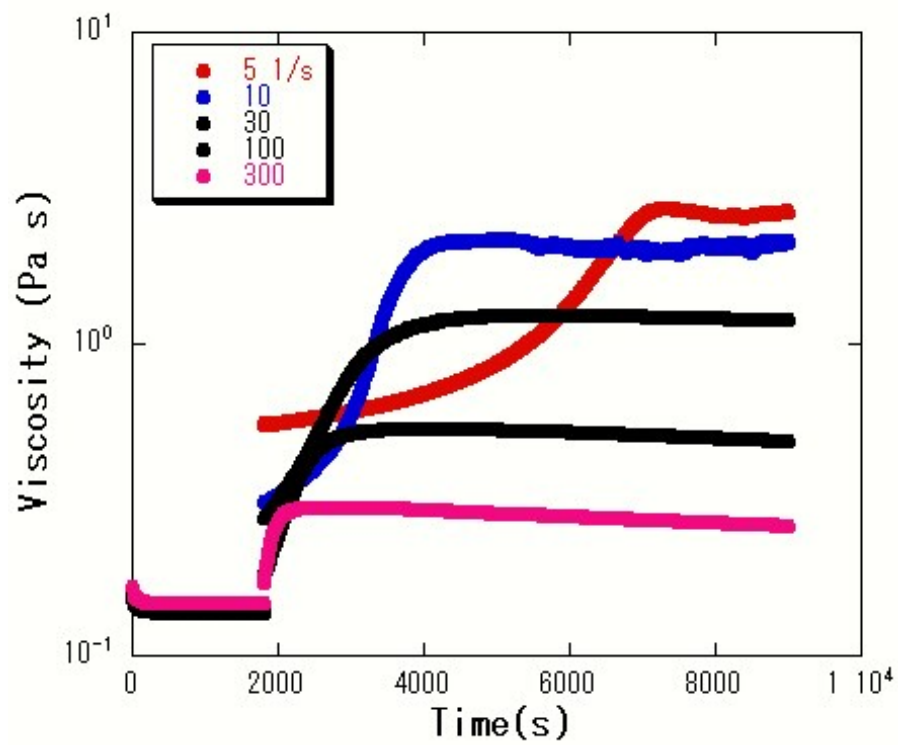


Fig. 9. 粘度の時間依存性 ( $\phi=0.040$  せん断速度 : 5, 10, 30, 100, 300  $s^{-1}$ )

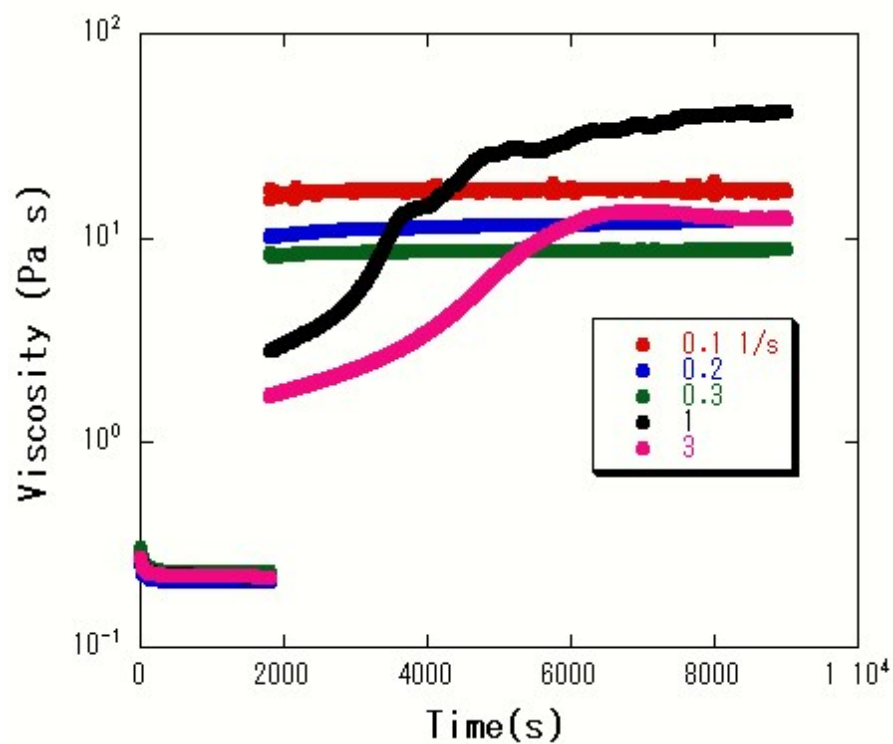


Fig. 10. 粘度の時間依存性 ( $\phi=0.045$  せん断速度 : 0.1, 0.2, 0.3, 1, 3  $\text{s}^{-1}$ )

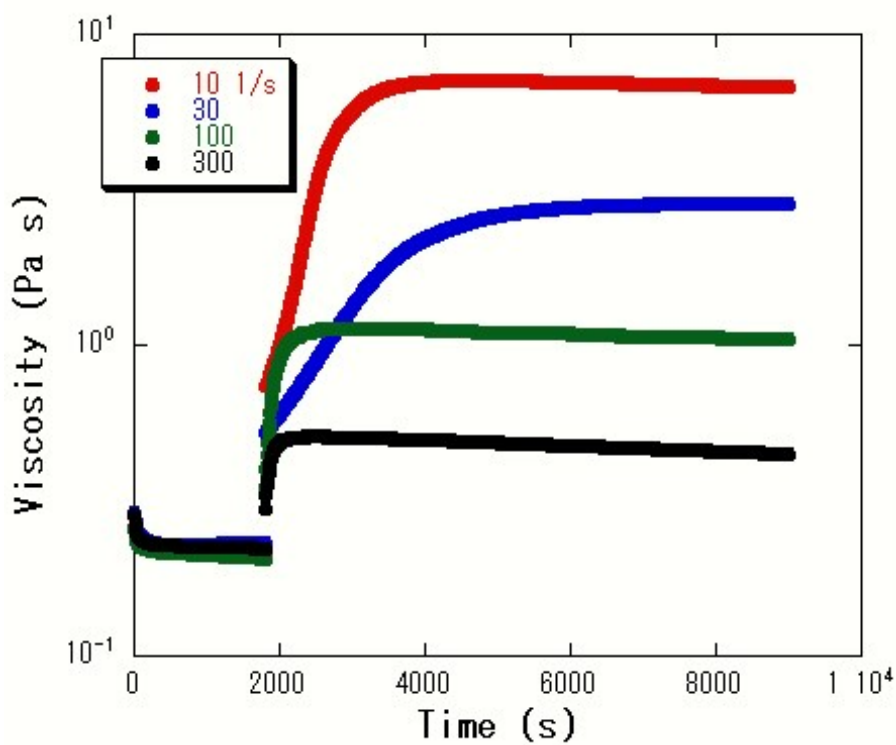


Fig. 11. 粘度の時間依存性 ( $\phi=0.045$  せん断速度 : 10, 30, 100, 300  $\text{s}^{-1}$ )

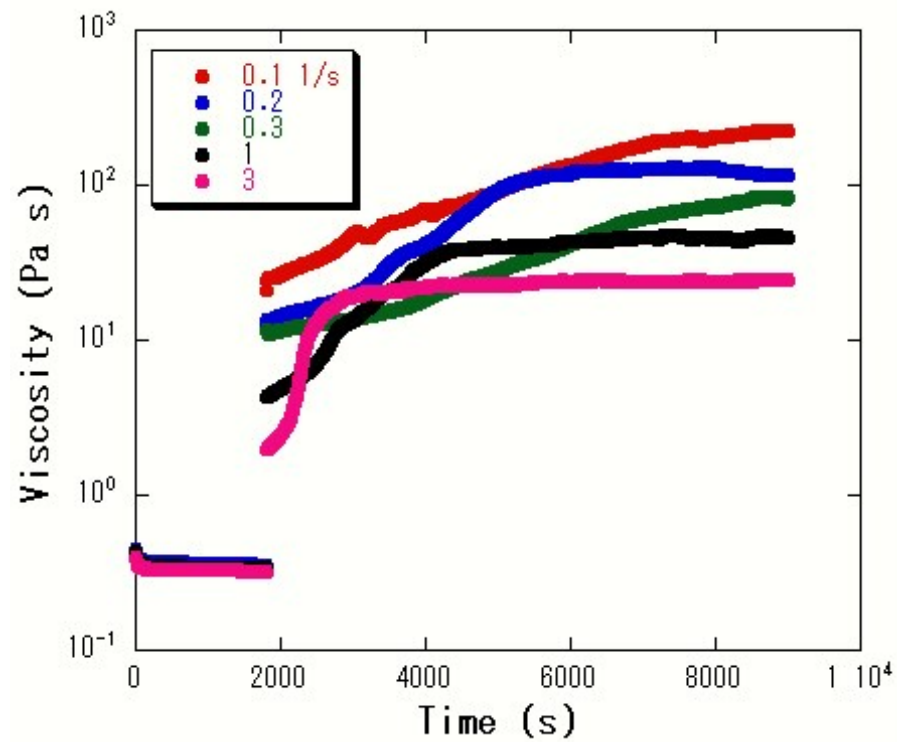


Fig. 12. 粘度の時間依存性 ( $\phi=0.050$  せん断速度 : 0.1, 0.2, 0.3, 1, 3  $\text{s}^{-1}$ )

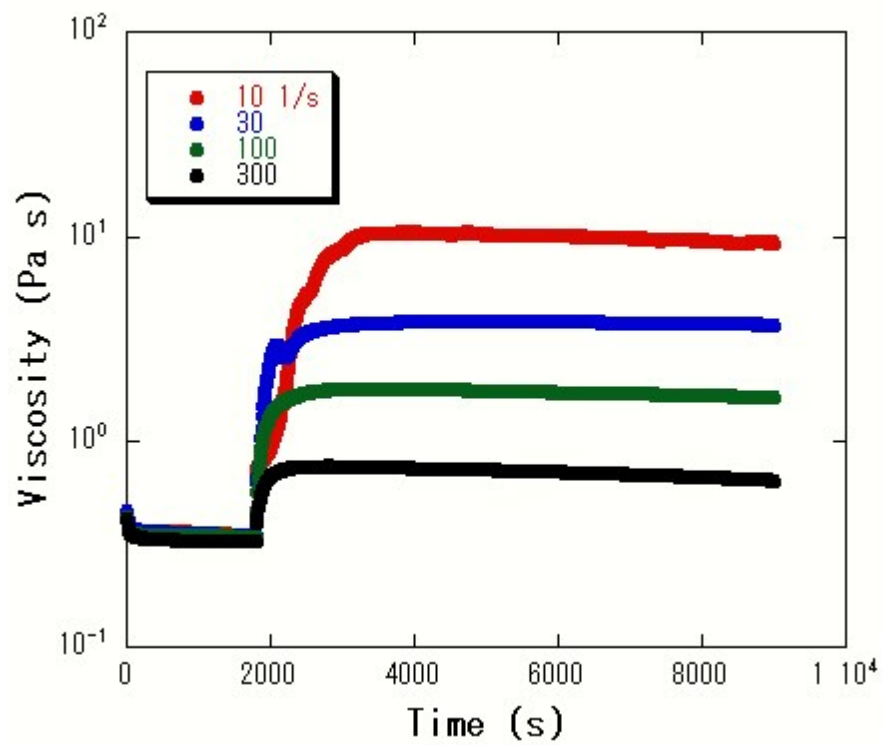


Fig. 13. 粘度の時間依存性 ( $\phi=0.050$  せん断速度 : 10, 30, 100, 300  $\text{s}^{-1}$ )

### 3-3-3 粘度のせん断速度依存性

粘度が一定になったところを定常粘度とした。また、2 時間以上経過しても粘度が変化しなかったものは 2 時間目のものを定常粘度とした。

Fig. 14.には定常状態における粘度のせん断速度依存性が示されており、シリカの体積分率が高いサスペンションほど粘度が高くなった。これはサスペンション中のシリカが増加し、凝集体が増加すると共に、凝集体間での相互作用が強くなるためであると考えられる。また、 $\phi=0.040$  と  $\phi=0.045$  では粘度が急激に高くなる **shear thickening** 現象を示した。シリカ濃度が高いサスペンションの方が **shear thickening** が起こるせん断速度が小さくなっている。**shear thickening** が起こるせん断速度は、粘度の時間依存性が起こるせん断速度であった。このせん断速度で構造の回復が異なることが考えられる。

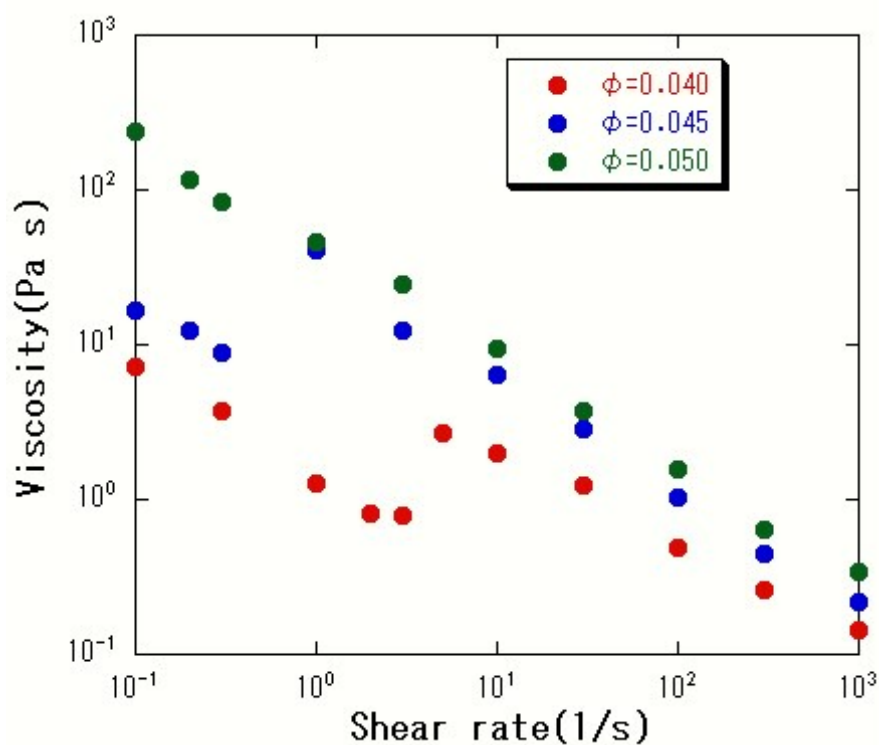


Fig. 14. 定常状態における粘度のせん断速度依存性

## 第4章 結論

シリカの体積分率を増加させることで  $G'$  の値は増加するが、臨界ひずみの値はあまり変化がなくほぼ一定であった。親水性シリカサスペンションと疎水性シリカサスペンションの比較では体積分率が同じであっても疎水性サスペンションの方が高い  $G'$  を示し、線形領域が長くなった。また、親水性シリカサスペンションの構造はフラクタル次元  $D=2.81$  のフラクタル構造を形成している。疎水性サスペンションのフラクタル次元は親水性サスペンションのものより低くなることから、表面処理したシリカをベンジルアルコールで調製したサスペンションはより少ないシリカでパッキングすることがわかった。

$\phi=0.040$  と  $0.045$  では shear thickening 現象が見られ、shear thickening を示すせん断速度の前後で粘度の時間依存性が異なった。また、シリカの体積分率が上がると shear thickening を示すせん断速度が小さくなった。

### 今後の展望

本研究では体積分率が狭い範囲でしか実験が行えていないため、広い範囲で実験を行うことが望ましい。

動的粘弾性においては角周波数測定を行うことで周波数依存性の確認を行い、考察がより深まることが望ましい。

定常流粘性率測定においては体積分率の低い所で実験を行い、**shear thickening**を示すせん断速度を確認したいところである。また、低いせん断速度で測定することで本研究でのせん断速度範囲で**shear thickening**を示さないものであっても**shear thickening**を示す可能性が考えられる。

## 参考文献

- [1] 片岡裕一、平成 24 年度 三重大学修士論文
- [2] Aranguren, M. I., Mara, E., DeGroot, Jr., J. V., and MacIsaac, C. W., *J. Rheol.* 36, 1165 (1992)
- [3] W.-H. Shih, W. Y. Shih, S.-H. Kim, J. Liu, and I. A. Aksay, *Physical Review A* 42, 4772 - 4779 (1990)

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、終始多大なる御指導、御助言をしていただきました川口正美教授に厚く御礼申し上げます。中間報告等で様々な御助言をいただきました鳥飼直也准教授、野村伸志助教、研究活動をより行いやすくなるようお世話していただきました山本みどり技官に厚く御礼申し上げます。また、試料を提供していただき御助言いただきました日本アエロジル株式会社の中井大介さんに厚く御礼申し上げます。

丸中さん、レオロジーのことを丁寧に教えてくださりありがとうございました。夫馬さん、ジェムとお幸せに。ぱぱいや、貧困生活から逃れられるといいなw。しゅーこー、最後に島踊りが見れて良かったわ。なりちゃん、緋鳳の乱はなかなか面白かったでw。ジャム、あっ！間違えたwジェム、実は1番腹黒かったな。夫馬さんとお幸せに。メッシ、一緒に卒業できずに残念w。緋鳳さん、まさか中間から帰ってきたら荷物ないのにはびっくりしたわ。シゲソ、なぜ消えた？岡戸君、ブラック企業から抜け出すんだ！浅尾、体を大事にしてくれ。東、知ったかはやめとけよ。たくみ、また、ツーリングにでも行こう。柳井、たまに横井って間違えてごめんw。柳、中川まで送ってくれてありがとう。たくお、人生イージーモードで羨ましいわ。横井、GK姿が輝いとったで。サトシ、目指せポケモンマスターw。吉村、髪の毛大事にしろよ。けんじ、近藤さんのものまね面白かったわ。勝山、メイド服の男の娘に酒飲まされると思わんだわ。葛原、じゃんけん頑張れ。玉ちゃん、パチンコに誘ってもバイトで断られ続けて悲しかったわ。てっしゅう、よく噛んで食べなさい。かずさちゃん、かわいかったよー。林さん、森田との抗争は面白かったわ。姫野、東工大でもけーすけと仲良くな。森田、敬語は使えるようになれよ。けーすけ、サーフェイスwww。

6年間いろいろなことがありましたが支えてくれた家族、友人、先輩、後輩、出会った全ての方々に感謝致しましてこの修士論文を締めさせていただきます。

ありがとうございました。