

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05588

研究課題名(和文)多糖ポリオンコンプレックスゲルの内部構造制御とそのフィルム機能への転写

研究課題名(英文)Control of Internal Structures of Polysaccharide Polyion Complexes and Their Transfer to Film Functions

研究代表者

橋詰 峰雄 (HASHIZUME, Mineo)

東京理科大学・工学部工業化学科・教授

研究者番号：40333330

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では多糖のポリオンコンプレックス(PIC)ゲルの成膜により得られるフィルムの作製において、ゲルの内部構造を制御し、さらにその構造をフィルムへと転写することを目指した。塩処理・脱塩処理などの前処理がコンドロイチン硫酸またはヒアルロン酸とキトサンからなるPICゲルの物性に与える影響を評価した。また油圧ロールプレス機を用いて力学的異方性をもつフィルムの作製について検討し、PICゲルの含水率の影響などを調査した。さらに電気泳動装置を用いて浸潤状態で電圧を印加した際のフィルムの構造変化について評価した。検討結果からより高い力学的異方性を得るためのフィルムの設計指針について議論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

天然多糖からなるポリオンコンプレックス(PIC)を緻密なフィルム材料へと応用し、さらにその内部構造を制御して高い力学的異方性をもつフィルムの作製を目指した検討は他にはない。PICからなるフィルムは、内部に多点の静電的相互作用が存在するため合成高分子のように容易に延伸成型できるものではない。多糖PICの構造的特徴を理解し、静電的相互作用を制御しながら分子鎖の配向を目指すところに意義がある。材料を得るだけでなく、その機構を高分子化学の視点から理解しようとする点も重要である。実用に耐えうる高い強度や構造・力学的異方性をもつ多糖複合フィルムが得られれば、合成高分子の代替として期待される。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to control the internal structure of the gel and transfer the structure to the film in the preparation of the films obtained by forming polyion complex (PIC) gels of polysaccharides. The effects of pretreatments such as salt solution treatments and desalination treatments on the physical properties of PIC gels consisting of chondroitin sulfate or hyaluronic acid and chitosan were evaluated. The preparation of films with mechanical anisotropy was conducted using a pressure roll press apparatus, and the effect of the water content of the PIC gels on the film formability was investigated. Furthermore, the structural change of the films when voltages was applied in the swollen state using an electrophoresis device was evaluated. Based on these results, the guidelines for the film preparation to obtain films with higher mechanical anisotropy were discussed.

研究分野：高分子材料化学、生体関連高分子

キーワード：多糖 ポリオンコンプレックス フィルム 構造制御 成形加工

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年資源、環境保全の観点から合成高分子の生産、使用削減が強く求められている。それらの効率良い回収、再利用法の開発とともに、天然高分子による代替も重要な対応策であるが、セルロース以外のバイオマスの材料化は未だ発展途上である。研究代表者は天然多糖の構造材料化について研究を進めており、多糖のポリイオンコンプレックス (PIC) を利用したフィルムやファイバーの作製と機能化に関する研究成果を積み上げていた。当時熱プレス法に加え加熱延伸法によるフィルムの作製に成功し、また多糖 PIC ゲルに塩処理などを施すとゲルの強度を変えることができることを見出したが、その効果を成膜後のフィルムに反映できていなかった。

水中で反対荷電をもつ高分子電解質同士を混合すると不溶性の PIC が得られることは古くから知られていた。2000 年代に入り生体適合性の高分子電解質同士で形成した PIC を細胞足場材料などに利用する試みはなされていたが、研究代表者が検討しているように水不溶性のフィルム材料として利用する発想はなかった。また PIC の内部構造について、相反する電荷をもつ高分子鎖間の相互作用を積極的に変調していくような試みはなされてこなかった。

そのような中、Schlenoff らは、PIC が塩処理によって可塑性を獲得することに注目し、2009 年に “saloplastic” という概念を提唱した (Biomacromolecules 2009, 10, 2968 など) が、その後新たな研究は拡がりを見せていなかった。一方、ダブルネットワークゲル (DN ゲル) に代表される優れた力学特性を示すハイドロゲルの研究で著名な北海道大学の Gong らのグループも、PIC 型の semi-IPN ゲルの作製に取り組み、それらゲルが塩処理によって溶液状態となり、種々の形態に容易に再成形可能であることを示した (ACS Macro Lett. 2015, 4, 961 など)。これは PIC ゲルの構造材料としての可能性を実証したものであるが、一方のポリマーネットワーク中でもう一方の高分子鎖を重合しており、ある意味では preorganized な系であるが故に優れた材料特性を発揮した可能性もあった。

これらの例は PIC から形成されるゲルに主眼が置かれており、それらからフィルムなど成形体を得た際に、ゲルの内部構造がどの程度成形後の構造に転写されたかについて関心は向けられていなかった。また主に合成高分子を用いた研究であり、天然多糖同士による PIC については検討されていなかった。

2. 研究の目的

上記の様な研究背景の中、研究代表者の当時の研究状況においては、加熱延伸法で得た多糖複合フィルムは延伸方向に対する力学的異方性を示すことが明らかとなったが、その異方性比は数倍に留まっていた。可塑化などの処理がフィルム成膜前の PIC ゲルの力学特性に影響を与えることがわかったが、その影響が成形後のフィルムにはほとんど保持されないこともあわせて明らかとなった。ここで生じた学術的疑問は、どのような機構により PIC ゲルの力学特性変化が起こるのか (ゲルに対する処理が高分子鎖のコンフォメーションおよび分子内、分子間相互作用にどのように影響を与えることでゲルの内部構造が変化するのか) およびその効果がなぜフィルム成形時に失われるのか、である。

そこで、本研究では (1) PIC ゲルの内部構造制御に基づく力学的特性の向上、(2) 成膜過程の改良による PIC ゲルの力学的特性のフィルムへの転写、相補的検討として (3) フィルムの後処理による力学的特性の向上、について系統的に検討を行うこととした。研究成果から一連の過程における機構を分子レベルで明らかにし、多糖 PIC の内部構造を制御し、さらにその構造をフィルムへと転写するための成膜条件に関する指針を提案することを目標とした。研究を通じて高い力学的強度をもつ多糖複合フィルムを実際に得ることで、天然多糖が合成高分子に匹敵する構造材料としての利用可能性をもつことを実証することも目指した。

3. 研究の方法

研究目的で挙げた課題 (1) ~ (3) についての研究方法を以下に述べる。

(1) PIC ゲルの内部構造制御に基づく力学的特性の向上: 上記 1 で述べた合成高分子の PIC に対する検討例に基づけば、多糖 PIC に対して塩処理を施すと、無機イオンが多糖のカチオン、アニオンと相互作用して高分子鎖が伸長、緩和し、イオンコンプレックスが一部解離した状態となる。続いて脱塩処理により無機イオンが除去されイオンコンプレックスの再構築が起こり、処理前よりも多くのイオン架橋点が形成した、伸長された PIC 構造が得られると期待された。本研究で用いる多糖の化学構造を鑑み、高い力学的特性を示す PIC ゲルを得るための塩の種類や濃度、処理時間、脱塩条件などの至適条件を探索した。一連の結果から、糖鎖の化学構造や分子量に応じて高い力学的強度をもつ PIC を得るための処理条件に関する指針をまとめることとした。

(2)成膜過程の改良による PIC の力学的特性のフィルムへの力学特性への転写：当時検討していた加熱延伸機による多糖 PIC からのフィルム作製では PIC に対してローラー固定部のバネによる反発力分の負荷（測定不能）しか与えることができなかった。十分な荷重により延伸効果が促進されれば、さらに高い力学的異方性が獲得できると考えたが、一方で加圧により PIC の内部構造が崩壊する恐れもあった。いずれの点からも荷重の制御は重要と考え、ローラー部で指定した値の荷重を供与できる小型精密ロールプレス機を設備備品として購入し利用することとした。現有の加熱延伸機との比較も含め荷重、温度、ローラー間ギャップ、ローラー回転速度などのパラメータの至適条件を決定することとした。

(3)フィルムの後処理による力学的特性の向上：あらかじめ作製した加熱延伸フィルムに後処理を施すことでフィルム内の PIC 構造や高分子鎖の配向を再構築させ、フィルムの力学的特性を向上させることを目指した。既に熱プレス法で作製したフィルムについて(1)で述べた塩処理-脱塩処理の検討を始めていた。加熱延伸法と熱プレス法では PIC ゲルが受けた負荷の大きさ、方向が異なるため、処理後のフィルムに及ぼす影響が異なると予想された。処理の方法については、上記(1)のような塩処理-脱塩処理の系を中心に進め、後半ではそれに加えて交流電場を与える系を新たに構築することとした。吸湿したフィルムに交流電場を与えることでフィルム中の PIC の解離、再構築を繰り返してイオン架橋点が増加した構造へと収束させる手法の確立を目指した。

4. 研究成果

研究期間の各年度の主な成果について、上記3.で示した課題に対応させて以下に述べていく。

2019年度は、多糖としてはこれまでの研究で知見を蓄積してきたコンドロイチン硫酸 C とキトサンの PIC を中心とし、上記(1)～(3)の各項目を並行して進め、種々の処理が及ぼす影響を比較していくこととした。(1)については、フィルムに成膜する前の PIC ゲルの前処理として種々の塩水溶液による処理の効果について検討し、処理後のゲルの含水率や内部構造の変化、力学物性など、PIC ゲルの特性変化に及ぼす塩の効果ホフマイスター系列と関連づけて議論できる可能性が示唆された。また PIC ゲルの物性強化という点でセルロースナノファイバーを添加した PIC からのフィルムの作製および物性評価について論文として発表した。(2)については、指定した荷重を供与できる油圧ロールプレス機を備品として購入し、PIC ゲルの加圧延伸によるフィルム作製について検討を開始することができた。当初の予想と異なり、必ずしも PIC ゲルの含水率が多ければ成膜性の高い良く延伸されたフィルムになるとは限らないという新たな発見があった。(3)については、市販の電気泳動装置を購入し、利用方法を工夫することで、あらかじめ作製したフィルムに対して浸潤状態で電圧を印加するための実験系を新たに立ち上げることができた。

2020年度は、(1)についてはコンドロイチン硫酸 C とキトサンの PIC に加え、ヒアルロン酸とキトサンの PIC についてフィルム成膜前の前処理の効果を検討した。塩水溶液による処理、脱塩処理、高速振動粉砕処理、の3つの処理を組み合わせた際の効果について検討し、操作の順番が PIC ゲルの内部構造やその後の成膜によって得られるフィルムの力学強度等に影響を及ぼすことを見出した。また結果についてコンドロイチン硫酸 C とキトサンの系との比較を行い、差違の生じた点について多糖の分子量や電荷密度の影響などを考察した。(2)については、前年度購入した油圧ロールプレス機を用いたコンドロイチン硫酸 C とキトサンからなる PIC ゲルの加圧延伸によるフィルム作製について、PIC ゲルの含水率のほかロール速度など他の因子が成膜性に及ぼす影響を明らかにする検討を進めた。また加熱と加圧を同時に実現する加熱延伸機による PIC ゲルからのフィルム成膜についても条件の見直しを行い、従来よりも高い力学的異方性比が得られる条件を見出した。(3)については、前年度に引き続き電気泳動装置を用いてあらかじめ作製したフィルムに対して浸潤状態で電場を印加した際の効果について、主に直流電圧を印加した場合について評価を行った。フィルムは塩溶液中で膨潤する性質があるため、塩溶液である電解液への浸漬による効果と電気泳動の効果それぞれの影響を理解するための検討を進めた。

最終年度の2021年度は、(1)については前年度までのアプローチに一区切りがついたため、新たに別の視点から PIC 構造の特性を理解するための検討を行った。pH や光に応答する分子を用い、それらがフィルムに内包された場合に応答性がどのように変化するかを追跡することで、PIC の内部構造に関する知見を得る検討を行った。また PIC 構造が分子インプリント能をもつかどうかをフィルムの分子透過性から評価した成果を論文にまとめ、それを受けてインプリント分子のサイズや電荷の効果などに関するさらなる検討を進めた。(2)については、油圧ロールプレス機を用いた PIC ゲルの加圧延伸によるフィルム作製について、セルロースナノファイバーを添加することで力学的異方性を保ちながらフィルムの強度を向上させることに成功した。また加熱延伸機によるフィルム成膜においてはアニオン性多糖としてヒアルロン酸を用いた場合について検討し、従来のコンドロイチン硫酸 C を用いたフィルムとの比較を行った。(3)については、フィルムに対して浸潤状態で直流および交流電圧を印加した場合の効果について検討を行った。どちらの場合でも未処理のフィルムより強度は増加し、直流電圧印加の方が高い異方性比が得られた。交流電圧印加では PIC 構造の整列、再構築を期待したがそのような効果は確

認できなかった。一方、以前より検討していたヒアルロン酸とキトサンの複合フィルムの吸湿性、保湿性に関する成果をまとめて論文として発表した。また膨潤させたフィルムを延伸したのち乾燥させることで、延伸方向に対する力学的異方性をもつフィルムの作製に成功した。

(1)～(3)いずれにおいても計画していた課題に取り組むことができ、また PIC の内部構造の評価につながる新たな実験系を構築することもできた。2 .で掲げた研究目的に対する到達度については、さらなる検討が必要な部分もあるが、一定の成果を収めることができた。より高い構造的、機能的異方性をもつフィルムを作製するための設計指針が得られたものの時間の都合上実証実験に至らなかった点については継続して検討を進めていく。幾つかの新たな実験系の立ち上げは、新たな研究計画の着想へとつながるものとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sagawa Takuya, Sakakibara Minami, Iijima Kazutoshi, Yataka Yusuke, Hashizume Mineo	4. 巻 253
2. 論文標題 Preparation and Physical Properties of Free-Standing Films Made of Polyion Complexes of Carboxymethylated Hyaluronic Acid and Chitosan	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 125033
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2022.125033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sagawa Takuya, Oishi Masaya, Yataka Yusuke, Sato Ryo, Iijima Kazutoshi, Hashizume Mineo	4. 巻 54
2. 論文標題 Control of the molecular permeability of polysaccharide composite films utilizing a molecular imprinting approach	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 571 ~ 579
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-021-00605-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yataka Yusuke, Suzuki Ayami, Iijima Kazutoshi, Hashizume Mineo	4. 巻 52
2. 論文標題 Enhancement of the mechanical properties of polysaccharide composite films utilizing cellulose nanofibers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 645 ~ 653
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-020-0311-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 家高 佑輔, 橋詰 峰雄	4. 巻 19(10)
2. 論文標題 癒着防止材としての多糖複合フィルムとその可能性について	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 マテリアルステージ	6. 最初と最後の頁 44 ~ 47
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計28件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Kenta TANAKA, Takuya SAGAWA, and Mineo HASHIZUME
2. 発表標題 Preparation and Evaluation of Coaxial Fibers for Controlled Drug Release
3. 学会等名 4th G'L'owing Polymer Symposium in KANTO (GPS-K 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Daisuke ITO, Takuya SAGAWA, and Mineo HASHIZUME
2. 発表標題 Improvement of Mechanical Strength of Polysaccharide Composite Films Prepared by Heat Stretching Techniques
3. 学会等名 4th G'L'owing Polymer Symposium in KANTO (GPS-K 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 依田 弥生, 佐川 拓矢, 家高 佑輔, 橋詰 峰雄
2. 発表標題 塩溶液中の電圧印加が多糖複合フィルムの内部構造に与える影響
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 大輔, 佐川 拓矢, 橋詰 峰雄
2. 発表標題 加熱延伸法による高い力学的異方性をもつ多糖複合フィルムの作製
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中 健太, 佐川 拓矢, 橋詰 峰雄
2. 発表標題 薬物徐放担体としての表面修飾PLGAファイバーの作製と評価
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高木 小夏, 佐川 拓矢, 橋詰 峰雄
2. 発表標題 多糖複合フィルムに内包したフルオレセインの外部刺激応答性
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 後藤 里枝, 佐川 拓矢, 家高 佑輔, 橋詰 峰雄
2. 発表標題 多糖複合フィルムの疎水性薬物の担持および放出能の評価
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Konatsu TAKAGI, Takuya SAGAWA, and Mineo HASHIZUME
2. 発表標題 Preparation and Stimuli Responsivity of Fluorescein Loaded Polysaccharide Composite Films
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takanori OGISU, Takuya SAGAWA, Yusuke YATAKA, and Mineo HASHIZUME
2. 発表標題 Effect of Pressure Roll Press Method on Polysaccharide Composite Film Fabrication
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本 珠緒, 佐川 拓矢, 橋詰 峰雄
2. 発表標題 分子インプリント多糖複合フィルムの透過性に及ぼす鑄型分子の効果
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柏原 碧, 佐川 拓矢, 橋詰 峰雄
2. 発表標題 シクロデキストリン修飾キトサンを使用した多糖複合フィルムの作製
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐川 拓矢, 柏原 碧, 橋詰 峰雄
2. 発表標題 シクロデキストリン結合キトサンの合成と多糖複合フィルムへの応用
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 臼井 大起, 佐川 拓矢, 橋詰 峰雄
2. 発表標題 クマリン担持多糖複合フィルムの作製とフィルム内における光二量化反応
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋詰 峰雄, 坂口 聖大, 窪田 悠人, 家高 佑輔, 佐川 拓矢
2. 発表標題 前駆体ゲルの構造制御による多糖複合フィルムの物性制御
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 荻洲 高德, 家高 佑輔, 佐川 拓矢, 橋詰 峰雄
2. 発表標題 加圧ロールプレス法を用いた多糖複合フィルムの作製と評価
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 依田 弥生, 家高 佑輔, 佐川 拓矢, 橋詰 峰雄
2. 発表標題 多糖ポリオンコンプレックスからなるフィルムの内部構造に電圧印加が与える影響
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 後藤 里枝, 家高 佑輔, 佐川 拓矢, 橋詰 峰雄
2. 発表標題 疎水性薬物放出担体としての多糖複合フィルムの評価
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takanori OGISU, Takuya SAGAWA, and Mineo HASHIZUME
2. 発表標題 Preparation of Free-Standing Films of Polysaccharide Polyion Complexes Using Pressure Roll Press Techniques
3. 学会等名 3rd G'Lowring Polymer Symposium in KANTO (GPS-K 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋詰 峰雄
2. 発表標題 分子集合形態の制御による多糖複合フィルムの機械的特性の向上
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋詰 峰雄, 榊原 みなみ, 窪田 悠人, 鈴木 彩未, 家高 佑輔
2. 発表標題 多糖ポリイオンコンプレックスを用いたフィルム作製とその物性制御
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 窪田 悠人, 市川 真祐子, 近藤 哲平, 家高 佑輔, 橋詰 峰雄
2. 発表標題 ポリイオンコンプレックスゲルの前処理が多糖複合フィルムの内部構造に与える影響
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大石 雅也, 家高 佑輔, 橋詰 峰雄
2. 発表標題 分子インプリント法を用いた多糖複合フィルムの分子透過性制御
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masahiro SAKAGUCHI, Yusuke YATAKA, Kazutoshi IIJIMA, and Mineo HASHIZUME
2. 発表標題 Control of Physical Properties of Polysaccharide Polyion Complex Gels Using Hofmeister Effect
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 家高 佑輔, 鈴木 彩未, 飯島 一智, 橋詰 峰雄
2. 発表標題 熱プレス法によるセルロースナノファイバー含有多糖複合フィルムの作製
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 依田 弥生, 家高 佑輔, 橋詰 峰雄
2. 発表標題 電場を用いた多糖複合フィルムの内部構造制御
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 後藤 里枝, 家高 佑輔, 橋詰 峰雄
2. 発表標題 疎水性薬物を放出可能な多糖複合フィルムの開発
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 荻洲 高德, 坂口 聖大, 家高 佑輔, 橋詰 峰雄
2. 発表標題 加圧ロールプレス法を用いた多糖複合フィルムの作製
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋詰 峰雄, 鈴木 彩未, 飯島 一智, 家高 佑輔
2. 発表標題 多糖ポリオンコンプレックスからなるフィルムのセルロースナノファイバーによる構造強化
3. 学会等名 日本膜学会第42年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

橋詰研究室ホームページ
https://www.rs.tus.ac.jp/hashizume_lab/Home.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	家高 佑輔 (Yataka Yusuke)		
研究協力者	佐川 拓矢 (Sagawa Takuya)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------