# 科学研究費補助金研究成果報告書

平成 23 年 5月 26 日現在

機関番号:13601

研究種目:基盤研究(B) 研究期間:2008~2010 課題番号:20350091

研究課題名(和文) 刺激応答性超分子ゲルの作製と機能評価

研究課題名(英文) Preparation of stimuli-responsive supramolecular gels

## 研究代表者

鈴木正浩 (SUZUKI MASAHIRO)

信州大学・大学院総合工学系研究科・准教授

研究者番号:30334915

研究成果の概要(和文): アゾベンゼンカルボン酸と L-アミノ酸エステルで形成される有機塩型化合物は、多くの有機溶媒をゲル化できる低分子ゲル化剤であることがわかった。また、これらのゲル化剤によって形成された超分子ゲルは、熱応答性、酸 塩基応答性ならびに光応答性を有する刺激応答性ゲルであることがわかった。さらに、熱応答性の超分子ゲルを形成する新規ゲル化剤を多数見出した。

研究成果の概要( 英文 ): Organic salt compounds, which consist of azobenzene carboxylic acid and L-amino acid esters such as L-Valine, L-Isoleucine, L-Leucine, L-Lysine, L-Phenylalanine, and L-Alanine, have a good organogelation ability for many organic solvents and oils. The supramolecular gels formed by organic salt gelators show the thermoreversible, acid-base reversible, and photoreversible sol-gel transition. Furthermore, new organogelators, which have a thermoresposive property, are found.

## 交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合 計
2008 年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2009 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
総計	9,800,000	2,940,000	12,740,000

研究分野:化学

科研費の分科・細目:材料科学・有機工業材料

キーワード:機能性有機材料

#### 1.研究開始当初の背景

一般的に、有機化合物を溶媒に加熱溶解した後室温に放置すると結晶化するかあるいは溶液のままの状態をとる。しかしゲル化剤はその中間状態であるゲル(ここでは超分子ゲルという)を形成する。そのキセロゲルの電子顕微鏡観察を行なうと、ゲル化剤分子が自己集合してナノメートルスケールの超分子ポリマーを形成していることが観測できる。この超分子ポリマーへの自己組織化の駆動力は主に水素結合やファンデルワールスカのような非共有結合的な相互作用であるため、特定の刺激(主に熱)によってポリマーからモノマーへ変化しゲルはゾルへ転移する。このような物

理ゲル的な特性によって、現在様々なソフトマテリアルへの応用が検討されている。

一方、このようなゲル化剤に関する研究は、国内外を問わず盛んに行なわれている。現在までに約200種類程度のゲル化剤の報告があり、申請者らも年間に数種類の新規ゲル化剤を開発している。また、それにともない応用研究も行なわれつつある。工業的な分野において、化粧品、医薬品、食品添加物、塗料・コーティング剤、電気・電子デバイス用等に応用される。したがって、より安価に合成でき、環境負荷が小さく、ゲル化能が高いゲル化剤の開発は必要不可欠なテーマである。他方、学術的に、ゲル化剤へ付加価

値をつけ、ゲル化能だけではなく他の機能を持たせた多機能型のゲル化剤の開発が非常に興味深い。例えば、電圧印加によって透明一不透明を繰り返す液晶ゲル、超分子ゲル電解質を持つ色素増感型太陽電池等が上げられる。さらに、ゲル化剤の形成する超分子構造を鋳型とした無機化合物の調製は、ナノ構造を持つ無機物の調製方法として注目されている。このような観点から、超分子ゲルの幅広い応用に関する研究が多く成されている。

#### 2.研究の目的

本研究では、種々の刺激に対して応答する 超分子ゲルを形成する新規低分子ゲル化剤 の開発とその特性評価について検討した。

- (1) 熱応答性の超分子ゲルの調製と特性 評価
- (2) 酸・塩基応答性超分子ゲルの調製と特性評価
- (3) 光応答性超分子ゲルの調製と特性評価

## 3.研究の方法

研究の目的の(1) - (3)に対して、以下の手順で研究を実行した。

L-イソロイシン型高分子ゲル化剤

L-バリン型高分子ゲル化剤

PEG・ポリカプロラクトン・ポリカーボ ネート・ポリオレフィン・ポリエステル

図1. 高分子ゲル化剤の構造

(a) 末端に官能基を持つL-アミノ酸誘導体 の合成

L-リシン、L-バリン、L-イソロイシンを基本骨格として、末端にイソシアネート基を持つ誘導体を合成し、図1に示したL-アミノ酸誘導体を種々の汎用性オリゴマー・ポリマー等へ導入した新規有機ゲル化剤を合成した。

- (b) 有機塩型低分子ゲル化剤の合成 L-リシンエチルエステル誘導体と高級 脂肪酸を当モル混ぜて図2に示す有機 塩型化合物を合成した。
- (c) 光応答性低分子ゲル化剤の合成 L-アミノ酸ドデシルエステル(ロイシン、イソロイシン、アラニン、バリン、フェニルアラニン)とアゾベンゼンカ図3に示す有機塩型化合物を合成した。
- (d) 測定 ゲル化テスト、FT-IR 測定、ゾルーゲ ル相転移温度、走査型電子顕微鏡観察、 透過型電子顕微鏡観察、ゲル強度測定

$$C_{11}H_{23} \xrightarrow{H} \underset{O}{\underbrace{\hspace{1cm}} \underset{NH_3}{\overset{\oplus}{}} \overset{\ominus}{O}} \underset{O}{\underbrace{\hspace{1cm}} \underset{n}{\underbrace{\hspace{1cm}}}}$$

を行った。また、光照射実験も行った。

Lauric acid (n = 5), Palmitic acid (n = 7)Stearic acid (n = 8)

図2.有機塩型ゲル化剤

$$C_{12}H_{25} \bigcirc \bigvee_{O} \begin{matrix} R & \bigoplus_{NH_3} \bigcirc \\ NH_3 \bigcirc \\ O \end{matrix}$$

Leucine, Isoleucine, Alanine, Valine, Phenylalanine

図3.アゾベンゼンを含むゲル化剤

#### 4. 研究成果

## (1) 熱応答性超分子ゲル L-リシン型高 分子ゲル化剤

L-リシン誘導体と PEG からなる高分子ゲル 化剤は、ヘキサン、シクロヘキサン以外の溶 媒に溶けた。また、高分子ゲル化剤が溶解し ているアルコール類や DMF、DMSO 溶液に水を 加えると瞬時に白色ゲルを形成した。アルコ ール類や DMF、DMSO に対し、ゲルを形成する ものもあった。またこれらのゲル化剤は、広 範囲の有機溶媒に対しゲル化能を示した。ま た、ポリエーテル類に対しても優れたゲル化 能を示し、1wt%以下の添加でゲル化した。特 に PEG1000 を持つゲル化した。これは、この 媒を少量の添加でゲル化した。これは、この ゲル化剤の親水性と疎水性のバランスが極性溶媒から非極性溶媒までゲル化するのに適した状態になり、さらに PEG 鎖の分子量が小さいためゲル化駆動部位のゲル化能を十分に反映することができたためと考えられる。

次にポリエステルを持つゲル化剤は、ケト ン類、環状エーテル類、ポリエーテル類をほ ぼ同じ濃度でゲル化した。また、ポリカプロ ラクトン(PCap)、ポリカーボネート(PC)、 ポリオレフィン [POle] を持つ高分子ゲル化 剤も、アルコール類やクロロホルムに対し優 れた溶解性を示し、ケトン類、環状エーテル 類、芳香族系溶媒、極性溶媒、・ - ブチロラ クトンやスルホラン、ポリエーテル類に対し てゲル化能を示した。L-Lys(PC)は、ヘキサ ンやメタノール、エタノールなどのアルコー ル類、ケトン類、環状エーテル類、ニトロベ ンゼン、γ-ブチロラクトンやスルホランをゲ ル化し、特にポリエーテル類に対しては 1wt% 以下の添加でゲル化した。L-Lys(POIe)は、 環状エーテル類、芳香族系溶媒、DMSO、PC、 スルホラン、ポリエーテル類をゲル化し、ポ リエーテル類の最小ゲル化濃度は 1wt%以下 であった。さらに、これらのゲル化剤は、 油類に対し非常に優れたゲル化能をもち、オ レイン酸やリノール酸などの不飽和油から、 サラダ油、アマニ油、灯油、軽油などの炭化 水素系の油類、ヒマシ油、IPM、流動パラフ ィン、トリオレインまで広範囲の油類をゲル 化した。また、L-Lys(POIe)は、この中で最 も優れたゲル化能を示し、環状シロキサン以 外の全ての油類をゲル化し、さらにスクワラ ン、ヒマシ油、流動パラフィンの最小ゲル化 濃度は 0.5wt%以下であった。このように、 疎水性の高い高分子鎖とゲル駆動部位をも つ高分子ゲル化剤は、広範囲の油類をより少 量の添加でゲル化することがわかった。

高分子ゲル化剤のゲル化駆動力を調べるために、FT-IR スペクトル測定を行なった。クロロホルム溶液中で、水素結合していないアミド A(vN-H)、アミド (vC=O)、アミド

(\(\delta\nabla\

し、アミド の変角振動に帰属されるピーク は高波数シフトした。これは、PEG 系高分子 ゲル化剤が四塩化炭素ゲル中でアミド基、ウ レア基およびウレタン基間で水素結合して いることを示唆している。

さらに、メチレン基の対称・非対称伸縮振動に帰属される IR ピークは、溶液状態では  $2927\mathrm{cm}^{-1}$  と  $2857\mathrm{cm}^{-1}$  にそれぞれ観測されたのに対し、ゲル状態では  $2921\mathrm{cm}^{-1}$  と  $2852\mathrm{cm}^{-1}$  へとそれぞれ低波数シフトした。

以上の結果から、双頭型高分子ゲル化剤のゲル化駆動力は、高分子部位の構造に関わらず L-リシン誘導体のアミド基、ウレア基およびウレタン基間の水素結合、そしてアルキル鎖間の疎水性相互作用であることがわかった。

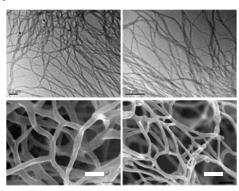


図4.L-Lys(POIe)およびL-Lys(PCap) のゲル中におけるナノ構造

次に、有機溶媒中でこれら高分子ゲル化剤が形成するナノ構造を調べるために、電子顕微鏡観察を行った。ゲルを形成する高分子ゲル化剤は、超分子ゲル中で数十ナノメートルの直径を持つナノファイバーを形成していることがわかった。高分子のみではこのようなナノファイバーを形成しないことから、ゲル化駆動部位である L-アミノ酸セグメントの自己組織化によってナノファイバーが形成されていることが示唆された。

次にゲル強度の測定を行った。ゲル強度は、ゲル化剤の濃度の増加とともに増加した。これは、3次元網目構造がより密になることに起因する。高分子セグメントがゲル強度に及ぼす効果はあまり観測されなかったが、ポリオレフィンを持つ高分子ゲル化剤は、炭化水素系の溶媒でより固いゲルを形成する傾向があった。おそらく、高分子部分と溶媒との親和性が関与しているものと思われる。

これらのゲル化剤は、熱応答性超分子ゲルを形成するので、温度に伴うゲルーゾル相転移温度( $T_{gel}$ )を測定した。その結果、以下のことが判明した: $(1)T_{gel}$ は高分子セグメントの化学構造にはあまり影響されない、(2)高分子セグメントの分子量に依存する。図 2 に示した種々の高分子に関して、分子量がほぼ同じ

高分子を用いた場合、 $T_{gel}$ は 60 くらいでほぼ同じ値をとった。一方で、PEG 系の実験から、高分子セグメントの分子量が大きくなると  $T_{gel}$ が小さくなった。これは、分子量の増加に伴う高分子セグメントの熱運動の増加に起因する。

以上の結果は、高分子セグメントの分子量を変化させることで、 $T_{gel}$ を制御できることを示している。

## L-バリン・L-イソロイシン型高分子ゲル 化剤

L-リシン型高分子ゲル化剤と同様に多くの油や有機溶媒をゲル化できることがわかった。イソロイシン型高分子ゲル化能を反映して、多くの溶媒をゲル化した。特にポリカーボネートを持つ高分子ゲル化剤は、ほとんどの溶媒を低濃度でゲル化した。バリン型高分子ゲル化剤も L-バリン誘導体のゲル化能にある子を導入したゲル化能を示した。高分子を導入することで新たにゲル化できるようには低分子ゲル化剤ではゲル化できなかったが、高分子を導入することでどの高分子ゲル化剤もゲル化できるようになった。

有機溶媒中でこれらのゲル化剤が形成するナノ構造は、透過型電子顕微鏡を使って照査した。イソロイシン型高分子ゲル化剤は、10-60 nmの繊維が絡まりあい3次元網目構造を形成していることがわかった。高分子のみでは繊維状会合体は観察できないため、低分子ゲル化剤がゲル化駆動部位として機能していることが示唆される。またこれらの繊維様はどの高分子ゲル化剤でも同じであった。これは繊維状会合体を形成するのに高分子は関与せず、イソロイシン誘導体部分がしていることが示唆される。

電子顕微鏡によって観察された繊維状会合体形成の駆動力を調べるためにFT-IR測定を行った。クロロホルム溶液のFT-IR スペクトルは非会合型の IR ピークを示し、四塩化炭素ゲルのFT-IR スペクトルは会合型の IR ピークを示した。したがって、高分子ゲル化剤は分子間の水素結合をゲル化駆動力として繊維状会合体を形成していることが示唆された。

次に、高分子ゲル化剤のクロロベンゼンゲルのゲル強度を測定した。全ての高分子ゲル化剤は濃度上昇に依存してほぼ直線的に強度が増加した。これはゲル化剤の濃度上昇に伴い、ゲルを形成する繊維状会合体が密に集まるようになり、より強固なゲルを形成することができるからだと考えられる。また、ゲル強度は、高分子セグメントの化学構造や溶媒の種類に依存することも分かった。これは、溶媒の種類などによってゲル中で形成する

ナノ構造が異なることに起因している。

L-アミノ酸部位の化学構造で比較してみると、図 1 に示したそれぞれの誘導体のゲル可能を反映した結果が得られた。これらの低分子ゲル化剤のゲル化能は、L-Ile-L-Val-L-Lys の順であったが、高分子ゲル化剤も同じよう結果が得られた。したがって、L-アミノ酸部位の化学構造によってゲル化能や超分子ゲルの特性をある程度制御できることがわかった。

# (2) 酸·塩基応答性ゲル化剤の開発と特性評価

Table 1 は、L・リシン誘導体と脂肪酸との塩型化合物のオイル類に対するゲル化テストの結果を示す。これらのゲル化剤は、有機溶媒に対しゲル化能をほとんど示さなかったが、オイル類に対しゲル化能を示した。オイル類に対するゲル化能は脂肪酸のアルキル鎖に依存し、ラルリン酸をもつゲル化剤は、最小ゲル化濃度が大きく不透明なゲルを利は、大きく不透明なゲルを形成した。それに対しパルミチン酸やステアリン酸をもつゲル化剤は少量の添加を形成した。特にパルミチン酸やステアリン酸をもつゲル化剤は環状シロキサンである D4 や D5、流動パラフィンに対して 1 mg/ml 以下という非常に少ない濃度で透明な超分子ゲルを形成した。

Table 1 Gelation Properties

	Lauric Acid	Palmitic acid	Stearic acid	
"Hexane	-	GTL(5)	GT(3)	
"Dodecane	GO(15)	GTL(2)	GTL(2)	
Liquid Paraffin	-	GT(0.8)	GT(1)	
Salad oil	GO(30)	GTL(10)	GT(15)	
Si-oil	GO(15)	GT(2)	GT(1)	
KF-56	GTL(30)	GT(2)	GT(2)	
Linseed oil	-	GO(30)	GO(30)	
D4	GO(10)	GT(0.8)	GT(0.8)	
D5	GO(10)	GT(0.8)	GT(0.8)	
Kerosene	-	GT(5)	GT(5)	
Diesel oil	GTL(20)	GT(7)	GT(6)	
IPM	-	GTL(20)	GTL(6)	

Values denote minimum gel concentration (g L¹). KF-56: Silicone oil, D4 and D5: cyclic silicone oils, IPM: Isopropyl myristate. GT: Transparent gel, GTL: Translucent gel, GO: Opaque gel.

L-リシンエチルエステルとパルミチン酸との塩型化合物の25 におけるD5 ゲルとクロロホルム溶液のFT-IR スペクトルを測定した。クロロホルム溶液中で、非会合型アミド基に由来するIR ピークが、D5 ゲル中では会合型アミド基に由来するピークが観測された。またカルボキシレート基に由来するピークが観測された。さらに、L-リシンエチルステルとパルミチン酸との塩型化合物が割定するD5 ゲル(25)の状態とD5 溶液(80)の状態におけるFT-IR スペクトルを測定すると、80 の溶液状態において、非会合アミド基に由来するピークとパルミチン酸のカルボン酸に由来するピークが確認された。この

ような IR 変化は熱可逆的に起こった。従って分子間水素結合だけでなくカルボン酸とアミノ基の酸-塩基相互作用がゲル化に重要な役割を果たしていることが分かった。

次に、L・リシン誘導体とパルミチン酸との塩型化合物の流動パラフィンゲル、KF-56 ゲル及び D5 ゲルのゲル強度を測定した。溶農を流動パラフィンとした場合、ゲル化剤濃度が増加するにつれゲル強度も増加した。溶水ではあまり変化しなかったが、それ以上でル化剤濃度に比例してゲル強度も増えてがいるまた溶媒を D5 とした場合、流動パラははした。また溶媒を D5 とした場合、流動パーラは、また溶媒を D5 とした場合、流動パーラは観測されなかったが、ゲル化剤濃度が増加ってがル強度も強くなった。このようなはであるによってゲル強度のゲル化剤濃度が増加されば、いるいろな硬さを持つだいたり、いるいろな硬さを持つだがあった。

これらのゲル化剤は、熱刺激に対して応答する熱応答性超分子ゲルを形成するため、ゾルーゲル相転移温度を測定したところ、通常の低分子ゲル化剤と同様なゲル化剤濃度依存性を示した。

さらに、これらの超分子ゲルへ酸あるいは 塩基を加えたところ、ゲルが崩壊し溶液状態 となった。この溶液へ塩基または酸を添加す ると、再びゲルが形成された。このような現 象は、最小ゲル化濃度以上であれば繰り返り 可逆的に行えることが確認された。したがって、有機塩型低分子ゲル化剤によって形成される超分子ゲルは、熱応答性を持つだけであ く、酸・塩基応答性を持つスマートゲルであることがわかった。

## (3) 光応答性超分子ゲルの開発と応用

アゾベンゼンを持つ化合物の各種有機溶媒・油類に対するゲル化テストの結果、パラフィン系やアセトニトリル、エタノール、シリコンオイルにゲル化能があった。最小ゲル化濃度は 10~40 mg/ml であり、様々な溶媒をゲル化するという点で類似したゲル化特性を示した。今回用いた L-アミノ酸誘導体、

次に、ゲル化剤が形成するゲルの機械的強度を調べるためにゲル強度測定を行った。これらの化合物のアセトニトリルゲルのゲル強度は、ゲル化剤濃度の増加に伴って増加した。特に、ゲル中で細く、密な繊維状会合体の3次元網目構造を形成しているフェニルアラニンを持つゲル化剤は、他の化合物に比べて高いゲル強度を示した。

ゲルの熱安定性についてアセトニトリルゲルを用いて検討した。いずれのゲル化剤も、濃度の増加に伴ってゲル-ゾル転移温度( $T_{\rm gel}$ )が上昇した。ロイシンやイソロイシン型のゲル化剤によって形成されたアセトニトリルゲルは高い熱安定性を示した。また、ほかの













図 5. L-Phe 型ゲル化剤が形成するアセトニトリルゲルの光照射前、紫外光照射後、可視光照射後の写真およびそれらから調製した乾燥ゲルの SEM 像

ゲル化剤によって形成されたアセトニトリルゲルは、45 、50 までしかゲル状態を維持することができなかった。

これらのゲル化剤によって形成されたア セトニトリルゲルに紫外光(350 nm)照射を 行い、ゲルの状態を観察した。紫外光照射に よってゲルがゾルへ変化する様子が観測さ れた。また、ゾル溶液へ可視光を 30 分照射 すると、再びゲル化形成され、これは繰り返 し起こすことが可能であった(図 5)。ゲルか らゾルへの転移は、アミノ酸の化学構造によ って紫外光照射時間が変わることがわかっ た。L-Leu のアセトニトリルゲル(10 mg/ml) は 11 時間、L-Ile は 9 時間、L-Ala は 5 時間、 L-Val および L-Phe は 4 時間の紫外光照射ゲ ルからゾルへの相転移が観察された。また、 紫外光照射によりゲルから生成された溶液 は、暗闇で1晩静置しても溶液状態を維持し ていた。

ゲルからゾルへの可逆的な光転移の機構を調べるために、UV-Vis 吸収スペクトル測定および FT-IR 測定を行った。その結果、アゾベンゼン基の光異性化の関与が証明された。また、ゲル化剤の会合状態を UV-Vis スペクトル測定から考察したところ、L-Leu 誘導体や L-Ile 誘導体は、ゲル状態で分子が J会合体を形成していることがわかった。一方、他の化合物は、H 会合体を形成していることがわかった。この結果から、今回用いた化合物に関してJ会合体はH会合体よりも分子間の - スタッキングが外れにくく、より安定した会合状態であると考えられる。

さらに、光照射前後の FT-IR スペクトル測定は、アセトニトリルゲル中ではアゾベンゼン部位がトランス体であり、さらに L-アミノ酸誘導体と有機塩を形成し、紫外光照射後の溶液中で、一部の分子のイオン結合が外れていることが示唆された。

さらに、(2)と同様に酸や塩基の添加でも可 逆的なゾルーゲル相転移を起こす。

以上の結果から、アゾベンゼン基を持つこ れらの有機塩型低分子ゲル化剤は、熱応答性、 酸・塩基応答性に加えて光応答性の超分子ゲ ルを形成することがわかった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

## [雑誌論文](計12件)

関連する発表論文

M. Suzuki and K. Hanabusa, Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 455-463. "Polymer organogelators that make supramolecular organogels through cross-linking physical and self-assembly"(査読有) <u>M. Suzuki</u>, H. Saito, <u>K. Hanabusa</u>,

25, Langmui r 2009, 8579-8585. "Two-component organogelators based on Two L-amino acids: Effect of combination of L-lysine with various L-amino acids on organogelation behavior"(査読有) <u>M. Suzuki, K. Hanabusa</u>, *Chem. Soc. Rev*.

2009, 38, 967-975. "L-Lysine based low-molecular-weight gelators "(査読

M. Suzuki, M. Yumoto, H. Shirai, K. Hanabusa, Chem. Eur. J. 2008, 14, 2133-2144. "Supramolecular Gels Formed by Amphiphilic Low-Molecular-Weight Gelators of N', N'-Diacyl-L-Lysine Derivatives "(査読有)

#### [ 学会発表](計51件)

## 関連する学会発表

星沢裕子・鈴木正浩・英 謙二(環状ジ ペプチド誘導体を基盤としたハイドロゲ ル化剤の開発 ) 平成 22 年度繊維学会年 次大会、2010.6.17、タワーホール船堀 鈴木正浩・岸 幸代・英 謙二、(L-アミ <u>ノ酸を持つ高分子有機ゲル化剤のゲル化</u> 特性)、第59回高分子年次大会、 2010.5.26-28、パシフィコ横浜 鈴木正浩・岸 幸代・英 謙(L-イソロイ シンを用いた高分子有機ゲル化剤)、日本 化学会第90春季年会、2010.3.26-29、近 畿大学

Suzuki, Η. Saito, <u>K.</u> Hanabusa, (Two-Component Low-Molecular-Weight Gelators Organic Salt Compounds), The 1st FAPS Polymer Congress, in Nagoya, Japan, October 20-23, 2009.

鈴木正浩・齊藤宏明・英 謙二、(L-リシ ン系有機塩型低分子有機ゲル化剤 〉第 58 回高分子討論会、2009.9.16-18、熊本 大学

M. Suzuki, H. Saito, K. Hanabusa ( Two-component organogelators of L-Lysine Derivatives ), The 10th Asian Textile Conference (ATC-10). The 1st Asia Nanofiber Symposium (ANS-1), Ueda, Japan, Shinshu University, 2009.9.7-9 星沢裕子・鈴木正浩・白井汪芳・英 謙 二、( 環状ジペプチド誘導体の形成する超 分子ゲルの開発 ) 平成 21 年度繊維学会 年次大会、2009.6.10、タワーホール船堀 鈴木正浩・菊池正寛・英 謙二、(酸化チ 性)、第58回高分子学会年次大会、 2009.5.27-29、神戸国際会議場

鈴<u>木正浩</u>・齊藤宏明・<u>英 謙二</u>、( 有機塩 型低分子ゲル化剤の開発とゲル化能評 価)、日本化学会第 89 春季年会、 2009.3.27-30、日本大学

丸山祐佳里・鈴木正浩・白井汪芳・英 謙 二、( L - アミノ酸エステルを基盤とした \_\_ 有機塩型低分子ゲル化剤のゲル化特性) 第 57 回高分子討論会、2008.9.25、大阪 市立大学

星沢裕子・鈴木正浩・白井汪芳・英 謙 <u>\_</u>、( チキソトロピー挙動を示すシロキサ ン含有ゲル化剤の開発 ) 平成 20 年度繊 維学会年次大会、2008.6.10、タワーホー

瀬戸口千穂・鈴木正浩・白井汪芳・英 謙 二( L - リシン誘導体を有するポリエステ \_\_、 ル系高分子有機ゲル化剤 )第 57 回高分 子学会年次大会、2008.5.28-30、パシフ ィコ横浜

## 6.研究組織

#### (1)研究代表者

鈴木 正浩(SUZUKI MASAHIRO)

信州大学・大学院総合工学系研究科・准教

研究者番号:30334915

## (2)研究分担者

英 謙二(HANABUSA KENJI)

信州大学・大学院総合工学系研究科・教授 研究者番号:60126696

## (3)連携研究者

なし