

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04135

研究課題名(和文)自己接着性無機フィラー/ネットワークポリマーアロイ複合材の自己組織構造と機能発現

研究課題名(英文) Self-assemble structure and functional properties of self-bonding inorganic filler / networked polymer alloy composites

研究代表者

岸 肇 (KISHI, HAJIME)

兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：60347523

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的はフィラー添加系エポキシポリマーアロイ複合材料におけるフィラーの自己組織的配列および隣接フィラー界面自己接着の主導原理構築である。具体的にはエポキシ/熱可塑性樹脂の共連続相構造界面へのフィラー配列を目指した。アルミナフィラーへのシランカップリング処理により、エポキシ/アミン/ポリエーテルスルホンブレンドの相界面にフィラーを配列させることに成功した。但し、サブミクロンフィラーは界面配列したがミクロンサイズのフィラーはエポキシリッチ相内に選択的に留まった。熱力学平衡論がフィラー存在場所を主導するが、架橋による構造変化凍結の前にフィラーを配列させる速度論的必要条件も影響したと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Our research aimed to find leading principles on self-assembling and self-bonding of fillers in filler reinforced composites using epoxy polymer alloys as the matrix. In order to shorten the distance between the fillers and to make their continuous structure, co-continuous phase structures of the epoxy polymer alloys were applied as the templates. Various surface treatments were performed on the fillers and the correlation between the filler location in the composites and the surface treatments was studied. In case using a silane coupling treatment, alumina fillers were selectively located at the interface of the phase structures in aromatic amine cured epoxy / polyethersulfone blends, resulting in the continuous channel of the fillers. In detail, the location of the fillers was influenced by the filler size. The interfacial arrangement of the alumina fillers was generated in case of sub-micrometer fillers, but the micrometer-size fillers remained selectively in the epoxy-rich phase.

研究分野：複合材料工学 高分子材料工学

キーワード：エポキシ 相構造 フィラー 複合材 伝導

### 1. 研究開始当初の背景

エポキシ樹脂をはじめとするネットワークポリマー（架橋高分子）は強度・弾性率といった静的力学特性、接着性、耐環境性に優れており、電子材料、繊維強化複合材、接着剤等の形で種々の用途に使用され社会を支えている。但し、ネットワーク（架橋）構造ゆえの分子運動拘束の結果、比較的脆く耐衝撃性に乏しい材料になりやすい。ネットワークポリマー強靱化技術の1つとして、反応性エラストマーや熱可塑性樹脂を未硬化段階の樹脂に溶解させ、ネットワーク形成過程で相構造を生じさせる、いわゆる反応誘起型相分離を用いたネットワークポリマーアロイが検討されてきた。エポキシ樹脂と改質剤ポリマーの種類や組成比に応じて、改質剤ポリマーが分散相を形成する場合と連続相を形成する場合があります、組み合わせ次第では顕著な強靱化効果が得られる。

我々は、このネットワークポリマーアロイを強靱化技術としてのみならず機能性フィラー添加複合材のテンプレートとして活用する研究を行ってきた。具体的には、エポキシ樹脂/ポリエーテルスルホン（PES）ブレンドが形成する相分離構造中においてフィラーの選択配置現象を見いだした。エポキシ/硬化剤の反応（高分子化）がもたらす混合自由エネルギー増加により PES が相分離ミクロンサイズの共連続相構造を形成するが、ブレンド組成に予め銀フィラーを共存させておくと、相分離過程にて銀フィラーはエポキシ連続相のみに選択配置された。その結果、PES 無添加エポキシマトリックスの場合と比べて半分量の銀フィラーにて複合材の導電性が著しく向上した。PES に比べてエポキシ樹脂の方が銀フィラー表面との親和性に勝るゆえに、ブレンド系の界面自由エネルギーを低下させるべくエポキシ相中に自己組織的に銀フィラーの連続チャンネルが形成されたと考えられた(H24-26 年度科研費基盤研究 B 課題番号：24360280)。

相分離マトリックス樹脂/フィラー複合材の自己組織化・配列化技術は、無機フィラーを用いた複合材の熱伝導性向上にも原理適用可能と考えられる。但し、無機フィラー系には金属フィラーと比較しフィラー接触界面抵抗が大きな課題となる。金属フィラーの場合、ネットワークポリマーの硬化過程でフィラー同士を融着させうる。融着させれば界面抵抗は著しく低下するため、導電性は比較的容易に向上させやすい。しかし、無機フィラーの場合、ポリマー（有機物）が分解しない温度範囲でフィラー間を融着させることは一般に困難である。その結果、フィラー接触界面でのフォノン散乱が著しく、高熱伝導率発現にとって界面抵抗の課題が大きく立ちはだかる。そういった背景の下で我々は、『融着できない無機フィラーであってもフィラー間距離を著しく縮め、かつ適切な表面処理剤を見いだせば、フィラー間“接着”が

可能になるのでは』との着想を得た。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、ネットワークポリマーアロイ複合材、特にエポキシ樹脂系ポリマーブレンドをマトリックス樹脂としフィラーを添加する複合材を想定し、フィラーをマトリックス樹脂中に自己組織的に配列させ、隣接フィラー相互の接触界面増加および自己接着を達成するための主導原理を構築することにある。

### 3. 研究の方法

本研究の開始時点において、フィラー添加複合材のマトリックスとして活用するエポキシポリマーアロイ候補が大きく2つ考えられた。1つは、ブレンドした熱可塑性ポリマーがエポキシ樹脂中に一度均一に溶解し、エポキシ樹脂の高分子化・架橋形成過程において相分離する反応誘起型相分離ブレンド系である。この場合は、マイクロメートルサイズの相分離構造を与えることが多い。もう1つは、両親媒性ブロック共重合体をエポキシ樹脂中に溶解したブレンド系である。この場合は、ブロック共重合体は見かけ上エポキシ樹脂中に溶解したように見えるが、エポキシ非相溶ブロック鎖が自己組織的に集合体を形成する。ブレンド樹脂中に硬化前から硬化後に至るまで数十ナノメートルレベルの相構造サイズを維持するタイプである。具体的には、反応誘起型相分離ブレンド系：ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (DGEBA)/PES/芳香族ジアミン(ジアミノジフェニルメタン：DDM)ブレンドマトリックス、自己組織型ナノ相構造エポキシブレンド系：ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (DGEBF)/アクリル系トリブロック共重合体 PMMA-PnBA-PMMA (BCP)/液状芳香族ジアミン(4,4-メチレン-ビス(オルトエチルアニリン)：MBOEA)ブレンドマトリックスである。

本研究では上記2種のエポキシポリマーブレンドをそれぞれマトリックス樹脂として用いたフィラー系複合材について研究を進めることとした。

### 4. 研究成果

#### (1) 反応誘起型相分離エポキシ/PES ポリマーアロイマトリックス/フィラー複合材

反応誘起型相分離メカニズムを持つエポキシポリマーアロイの場合、熱力学平衡状態（自由エネルギーの最小状態）に向かう相分離進行と反応速度論に基づくゲル形成のタイミングとの競争関係によって、硬化樹脂中に形成される相構造の形態やサイズが決定されることが知られている。フィラー添加複合材料中のフィラーの存在場所についても同様に、熱力学平衡論（界面自由エネルギーの最小化）が構造形成推進力になると考えられるが、一方でエポキシポリマーがネットワ

ーク（架橋ゲル）を形成した段階で相構造変化やフィラー分散状態が凍結されると考えられる。フィラー間接着を志向する場合、架橋形成（構造固定化）よりも早いタイミングにてフィラー間距離を縮め接触させておく必要がある。

まず、予備検討として DGEBA / PES ブレンド樹脂に種々の市販フィラーを混合し DDM を添加した後 150 °C にて硬化させ複合材を得た。走査型電子顕微鏡による断面観察の結果、フィラーと樹脂との組み合わせに依存してフィラー存在場所が変化することがわかった。すなわち、エポキシ樹脂リッチ相にフィラーが選択配置された複合材、PES リッチ相にフィラーが選択配置された複合材、そして両者の中間的な様相を持つ複合材である。市販フィラーには何らかの表面処理が施されていることが一般的だが、残念ながら処理内容の詳細は不明である。但し、フィラー表面処理種の選択により、エポキシポリマーブレンド中におけるフィラー存在場所の制御が可能との感触をこの予備検討にて得た。複合材中のフィラー間距離を自発的に縮め連続化させるには、エポキシ/熱可塑性樹脂が形成する共連続構造の相分離界面にフィラーを配列させることが好ましい。

そこで、表面処理の施されていないアルミナフィラーをモデル材料として購入し、化学構造の異なる種々のシランカップリング剤を用いて表面処理を行い、表面処理種とエポキシポリマーブレンド複合材中でのフィラー存在場所との相関関係を調査した。

まず、アルミナフィラーを表面未処理のまま使用した場合、複合材中のアルミナフィラーは DGEBA(DDM と反応) / PES ブレンドマトリックスの PES リッチ相側に選択配置されることが知られた（図 1）

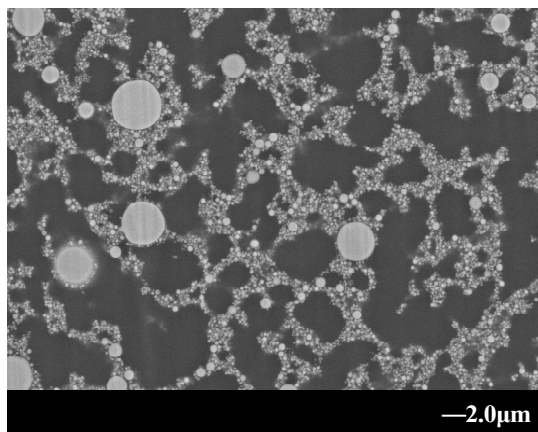


図 1 DGEBA / 15wt%PES / DDM / 表面未処理 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(15vol%)複合材の内部構造（切断研磨面を SEM にて観察、暗相：エポキシリッチ相、明相：PES リッチ相、白色粒子：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> フィラー）

体積的に狭い PES リッチ相側に選択的にアルミナフィラーが配置されているためフィラー間距離が縮まり接触率が向上してい

ると考えられたので、未処理アルミナフィラー添加量と複合材の熱伝導率との関係をキセノンフラッシュ法により評価した（図 2）。相構造のないエポキシ樹脂 DGEBA/DDM と比較したところ、相分離系を用いた方が同一添加量における熱伝導率が向上することがわかった。

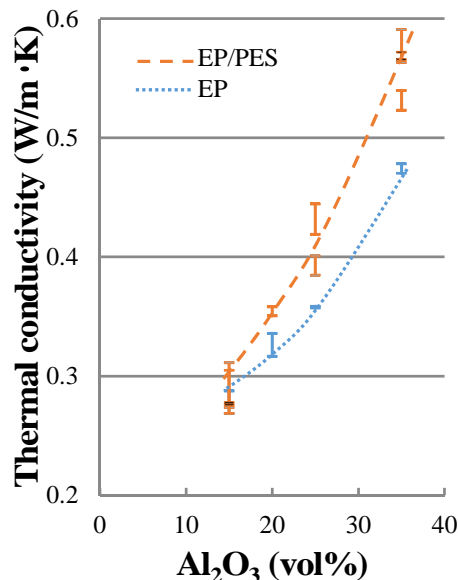


図 2 アルミナフィラー添加エポキシ複合材におけるフィラー添加量と複合材熱伝導率の関係（青線：エポキシ樹脂 DGEBA/DDM 単独マトリックス、赤線：エポキシ/PES 相分離ポリマーブレンドマトリックス）

次いで、アルミナフィラー表面に種々のシランカップリング処理を行った。グリシドキシプロピルトリメトキシシラン処理をしたところ、複合材中のアルミナフィラーはエポキシ(DDM と反応) / PES ブレンドマトリックスのエポキシリッチ相側に選択配置されることが知られた（図 3）

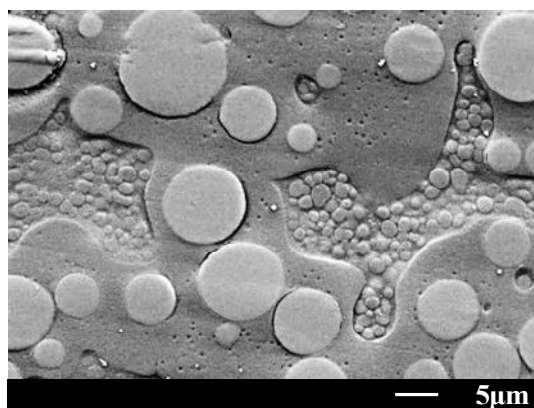


図 3 DGEBA / 15wt%PES / DDM / グリシドキシプロピルトリメトキシシラン処理 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(25vol%)複合材の内部構造（切断面をジクロロメタンにてエッチングし SEM 観察、凸相：エポキシリッチ相、凹相：PES リッチ相、白色粒子：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> フィラー）

ちなみに、酸化マグネシウム MgO フィラ



ーについても同様の検討を行ったが、表面未処理の場合に PES リッチ相側に選択的にフィラーが配置され、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン処理の場合にエポキシリッチ相側にフィラーが選択配置される傾向は同様であった。また、相分離マトリックスの方が相構造のないエポキシマトリックスより高熱伝導率となる傾向も同様であった。

さらに、ビニルトリエトキシシランあるいはビニルトリメトキシシランにてアルミナフィラーを表面処理した場合、エポキシ（硬化剤の DDM を含む）/PES ブレンドの相分離界面に相当量のアルミナフィラーが選択配置され、部分的にはフィラー配列が生じることがわかった（図 4）。

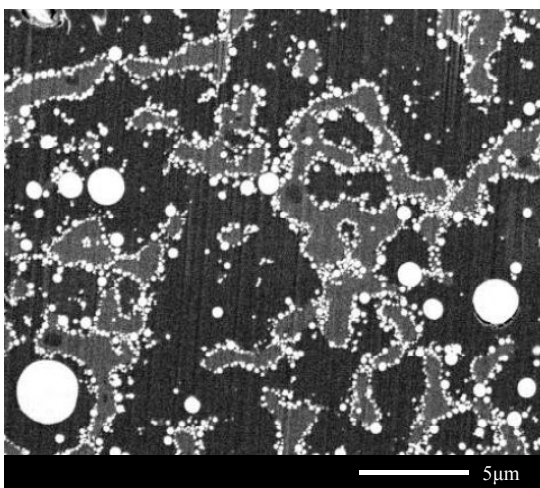


図 4 DGEBA / 15wt%PES / DDM / ビニルトリエトキシシラン処理 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(15vol%)複合材の内部構造(切断研磨面を SEM にて観察、暗相：エポキシリッチ相、明相：PES リッチ相、白色粒子：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> フィラー)

但し、フィラー存在場所にはフィラーサイズの影響もあり、サブミクロン以下のアルミナフィラーではエポキシ/PES 相分離界面配列が認められるが、ミクロンサイズの粒子はエポキシリッチ相内に選択的に留まるものが多いこともわかった。この理由は次のように考察できる。すなわち、反応誘起型エポキシポリマーアロイの相構造形成およびフィラー配置の推進力は、熱力学平衡論（界面自由エネルギーの最小化）であるが、エポキシポリマーがネットワーク（架橋ゲル）を形成した時点で構造変化が凍結される。凍結するより早いタイミングにてフィラーが界面に到達する速度論的条件を満たしたのがサブミクロンサイズの粒子であり、ミクロンサイズの粒子は粒子 1 個あたりあるいは単位表面積あたりの質量が大きいため運動性が不足するゆえに動きが遅くエポキシリッチ相に留まったとの仮説を考えている。今後の研究により、こうした速度論を加味したフィラー配置場所の決定メカニズムを明らかにしたい。

本研究により、エポキシポリマーブレンドマトリックス中で機能性無機フィラーの自

己配列を実現できた。また、フィラー表面のシランカップリング剤の官能基を用いた化学反応の活用等により、今後フィラー間の“自己接着”を実現するための指針が得られた。

## (2) 自己組織ナノ相構造を有するエポキシ/BCP ポリマーアロイマトリックス/フィラー複合材

先導研究において我々は、2 つめのマトリックス候補として 3 項に挙げたエポキシ/アクリル BCP ポリマーアロイが、硬化前段階にて既にナノ相構造を有することを SPring8 放射光小角 X 線散乱により明らかにしている(H25-27 年度科研費挑戦的萌芽研究課題番号：25630296)。この未硬化状態のエポキシ/BCP ポリマーブレンドをマトリックスとし、in-situ ナノフィラーを安定形成し、かつエポキシ/BCP ブレンドのナノ相構造をテンプレートとしたフィラー配列を実現することを目指した。in-situ ナノフィラー形成のための前駆体として、炭酸銀(Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)が未硬化ブレンド樹脂への分散性良好であることも先導研究において見出していた。固体原料を用いる意味では分散性への懸念はあるが、一方で原料ポリマー間の相溶性への影響は少ないと考えられる。

まず、少量の分散媒（液体中）で Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 微粒子の還元反応により Ag を in-situ 形成し、Ag ナノフィラーが安定分散したスラリーを調製する手法を探索した。結果、Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 微粒子をオクチルアミン中に分散させ、100 で加熱攪拌し、少量のメタノールを加えることで分散性良好なスラリーが得られることを見出した。スラリー中の固形物についての広角 X 線回折(XRD)プロファイルを図 5 に示す。

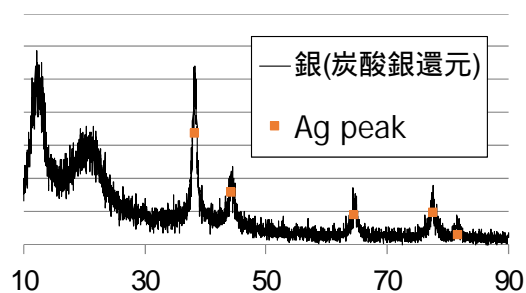


図 5 オクチルアミン存在下 Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 微粒子から合成した Ag フィラーの XRD

38° のピークは Ag 結晶の(111)面、44° は(200)面、64° は(220)面、78° は(311)面、82° は(222)面にそれぞれ帰属され、Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の還元反応により Ag フィラーが in-situ 形成されたことを確認した。

別途調製した BCP / 液状アミン MBOEA 溶液に、この Ag フィラーを混合して超音波分散処理を行った。次いで真空下 50 にて溶媒除去を行った後にエポキシ樹

脂 DGEBF を加え、遊星式攪拌装置にて十分混合し真空脱泡を行うことで in-situ Ag フィラー分散 DGEBF/10wt%BCP/MBOEA 未硬化ブレンド物を得た。これを 165 にて 2 時間加熱することで硬化複合材を成形した。断面 SEM 観察像(反射電子像)を図 6 に示す。Ag 量は、DGEBF/10wt%BCP/MBOEA に加えた  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  がすべて Ag フィラーに還元されたとの計算で 1vol%に相当する。

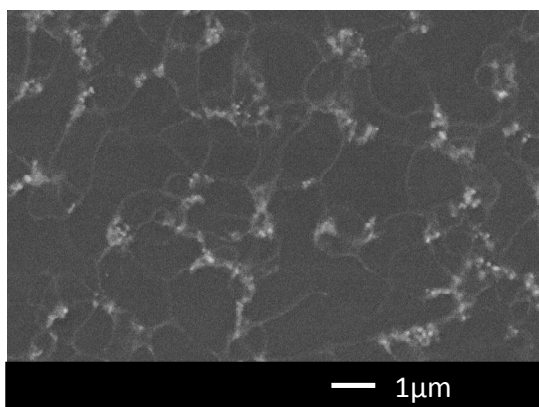


図 6 DGEBF/10wt%BCP/MBOEA/1vol% in-situ Ag フィラー複合材硬化物の内部構造(切断研磨面を SEM にて観察、暗相:エポキシ相、明相:PnBA 相、白色粒子:Ag フィラー)

生成した in-situ Ag フィラーは、エポキシポリマーブレンドマトリックス中において相対的にコントラストの明るい PnBA 相(BCP 中のソフトブロックからなる)に沿って部分的に配列していることがわかる。

また、 $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  添加量を増やし、Ag フィラー量(計算値)を 3vol%に増加した複合材の断面 SEM 観察像(反射電子像)を図 7 に示す。図 7 は低倍率観察像ゆえナノ相構造は確認できないが、in-situ 形成された Ag ナノフィラーが連続化し複合材全体の中で導電チャンネルを形成しつつある様子が伺える。

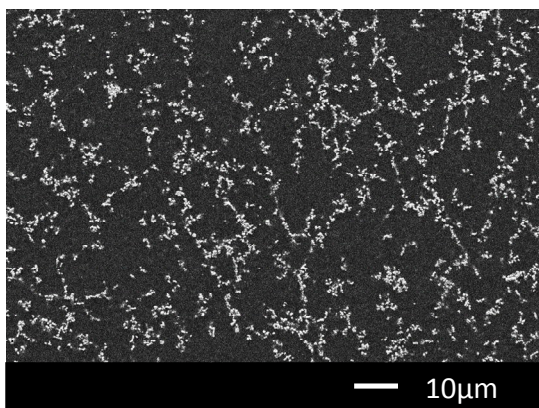


図 7 DGEBF/10wt%BCP/MBOEA/3vol% in-situ Ag フィラー複合材硬化物の内部構造(切断研磨面を SEM にて観察、暗相:エポキシ相、白色粒子:Ag フィラー)

この複合材は、 $3.35 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  の導電率を示した。数値としては小さな導電率ではあるが、3vol%という僅かな Ag 量にて再現性良く測定可能な導電性に到達したことに意義がある。

一方、並行的に検討したエポキシ/アクリル BCP ポリマーブレンド研究において、BCP を液状アミン MBOEA に加熱溶解するプロセスを採用したところ、溶解プロセス条件(温度・時間)の変更により、同じ原料組成を用いていても生成されるナノ相構造形態が変化することが知られた。詳細に検討した結果、アミンへの BCP の加熱溶解プロセスにおいて、BCP 中の PMMA ブロック鎖のメチルエステルが部分的に加水分解されメタクリル酸ユニットが生じていることがわかった。さらに、このカルボン酸生成量を制御すると、同じエポキシ/アクリル BCP ポリマーブレンド組成から多様なナノ相構造の作り分けができることを見出した。この知見と前述した in-situ Ag フィラー生成技術を組み合わせれば、今後、少量の in-situ Ag フィラーにてさらに高い導電率を発現するエポキシポリマーアロイ複合材の創出が可能と期待している。

## 5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 9 件)

岸肇, 自己組織化エポキシ/ブロック共重合体ブレンドのナノ相構造と物性発現, ネットワークポリマー 39, 2, 84-90 (2018), (査読有) <http://www.networkpolymer.jp/>  
山田和義, 岸肇, in-situ ナノ相構造を形成したエポキシ/アクリルブロックコポリマーブレンドのはく離接着強さ向上, 日本接着学会誌, 53, (9), 296-302 (2017), (査読有) DOI: 10.11618/adhesion.53.296

Hajime Kishi, Yumi Kunimitsu, Yasuaki Nakashima, Jin Imade, Shinya Oshita, Yoshihiro Morishita, Mitsunori Asada, Relationship between the mechanical properties of epoxy/PMMA-*b*-PnBA-*b*-PMMA block copolymer blends and their three-dimensional nanostructures, *Express Polymer Letters*, 11, 10, 765-777 (2017), (査読有)

DOI: 10.3144/expresspolymlett.2017.74,  
山田和義, 岸肇, in-situ ナノ相構造を形成したエポキシ/アクリルブロックコポリマーブレンドの力学特性, 日本接着学会誌, 53, (7), 228-234 (2017), (査読有) DOI: 10.11618/adhesion.53.228

Kazuyoshi Yamada, Hajime Kishi, Control of nanostructures in epoxy/acrylic block copolymer blends by the *in situ* generation of functional groups, *Polymer Journal*, 49, 617-623 (2017), (査読有) DOI: 10.1038/pj.2017.26  
Mitsunori Asada, Shinya Oshita,

Yoshihiro Morishita, Yasuaki Nakashima, Yumi Kunimitsu, Hajime Kishi, Effect of miscible PMMA chain length on disordered morphologies in epoxy/PMMA-*b*-PnBA-*b*-PMMA blends by in situ simultaneous SAXS/DSC, *Polymer*, **105**, 172-179 (2016), (査読有) DOI: 10.1016/j.polymer.2016.10.025

Hajime Kishi, Sanae Tanaka, Yasuaki Nakashima, Takashi Saruwatari, Self-assembled three dimensional structure of epoxy / polyethersulphone / silver adhesives with electrical conductivity, *Polymer*, **82**, 1, 93-99 (2016), (査読有)

DOI: 10.1016/j.polymer.2015.11.043

Tomohiro Mori, Masanobu Endo, Hajime Kishi, Surface modification using nano-phase structures of epoxy/block copolymer blends for electroless copper plating, *Special issue on WCARP-V, Journal of The Adhesion Society of Japan*, **51**, S1, 237 (2015), (査読有)

DOI: 10.11618/adhesion.51.237

村岡智裕, 松田聡, 岸肇, 分子量分布の異なるエポキシ樹脂の構造と力学特性, ネットワークポリマー, **36**, 3, 133-140 (2015), (査読有) <http://www.networkpolymer.jp/>

[学会発表](計 12 件)

川上聡太, 藤川麻美, 山田和義, 岸肇, エポキシ/BCP ブレンドをテンプレートとした銀ナノフィラー連続構造, 高分子学会精密ネットワークポリマー研究会 第 11 回若手シンポジウム, P9, 13, ポスター発表(高分子学会主催) (2018)

川上聡太, 坂口和記, 有村健, 岸肇, エポキシ/ブロック共重合体ナノ相構造を用いた銀フィラー分散性, プラスチック成形加工学会関西支部平成 29 年度若手セミナー, P19, ポスター発表, (プラスチック成形加工学会主催) (2017)

藤川麻美, 岸肇, エポキシポリマーブレンド複合材の相構造界面フィラー配列と機能発現, 第 67 回ネットワークポリマー講演討論会, ポスター05, 83, ポスター発表(合成樹脂工業協会主催) (2017)ベストポスター賞受賞

岸肇, エポキシポリマーブレンドの物性発現機構, 第 67 回ネットワークポリマー講演討論会(合成樹脂工業協会主催) (2017) (招待講演)

岸肇, 山田和義, エポキシ/ブロック共重合体ポリマーブレンドのナノ相構造と in-situ 界面制御, 第 66 回高分子討論会(高分子学会主催) (2017) (招待講演)

Hajime Kishi, Kazuyoshi Yamada, Jin Kimura, Control of nanostructures and mechanical properties of epoxy / acrylic block copolymer blends using a small

amount of catalyst or different blending process, The 11<sup>th</sup> European Adhesion Conference (EURADH2016), Glasgow, UK, 21-23 September, 2016

Satoshi Matsuda, Tomohiro Muraoka, Hajime Kishi, "Mechanical properties and adhesive strength of epoxy resin with different molecular weight distribution", The 11<sup>th</sup> European Adhesion Conference (EURADH2016), P36 in CD-ROM, 21-23 September 2016, Glasgow, UK

Kazuyoshi Yamada, Jin Kimura, Hajime Kishi, Control of nano-phase structures of epoxy / acrylic block copolymer blends using a small amount of catalyst, The 6<sup>th</sup> Asian Conference on Adhesion (ACA2016), Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan, 16-18 June, 2016

岸肇, ポリマーアロイによるエポキシ樹脂高機能化, エポキシ樹脂技術協会研究委員会・特別講演会(エポキシ樹脂技術協会主催) (2016.3.31) (招待講演)

岸肇, エポキシポリマーアロイを活用したファイバー系複合材料の機能発現, 高分子学会 H27 年度東海シンポジウム(高分子学会主催) (2016.1.25-26) (招待講演)

Hajime Kishi, Epoxy / functional filler composites using phase structures of epoxy polymer alloys, The 5<sup>th</sup> Asian Symposium on Advanced Materials, Busan, Korea, 1-4 November, 2015 (招待講演)

Hajime Kishi, Functional networked polymers derived from nanostructured epoxy / block co-polymer blends, IUPAC 11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, Yokohama, Japan, 18-22 October, 2015 (招待講演)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岸 肇 (KISHI Hajime)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 60347523

### (2) 連携研究者

松田 聡 (MATSUDA Satoshi)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 40316047

柿部 剛史 (KAKIBE Takeshi)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 00633728