

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：13701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17958

研究課題名(和文)イオン性高分子が発現するマクロな材料物性とイオン凝集体のミクロな特性の相関解明

研究課題名(英文)Correlation between Local Molecular Mobility and Mechanical Properties in Ionic Polymers

研究代表者

三輪 洋平 (YOHEI, Miwa)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：10635692

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ポリエチレン(PE)をベースとしたアイオノマーに対してラウリン酸を添加することで、イオン基の凝集したイオンコア部よりも、そのまわりの運動性の低下したPEからなるシェル層を優先的に可塑化できることを明かにした。さらに、ラウリン酸の増加にともなってシェル層のガラス転移温度が室温より低下した場合、仮にイオンコアが室温でガラス状態であったとしても、試料の室温での伸びが約3割増加することを発見した。

また、ポリイソプレン(PI)をベースとしたアイオノマーの強度と延伸特性が変形速度に大きく依存することを見出した。さらに、このPIアイオノマーが室温で自発的な自己修復性をしめすことについても発見した。

研究成果の概要(英文)：Local glass transition temperatures ( $T_g$ ) for ionic aggregates, in poly(ethylene-co-methacrylic acid) (EMAA) ionomers plasticized with lauric acid (LA), have been position-selectively measured by electron spin resonance (ESR). This ESR study reveals that a restricted shell region surrounds the rigid ionic core with a thickness of approximately 10 Å; Here, we directly observed that the shell region is preferentially plasticized by LA. When the local shell region  $T_g$  decreases to below room temperature, while the weight fraction of LA simultaneously increases, the specimen becomes remarkably stretchable during the tensile test. We developed an ionically crosslinked polyisoprene elastomer in which the ionic moieties are continuously hopping between ionic aggregates at room temperature. This elastomer spontaneously self-heals. Furthermore, it behaves like a strong and tough elastic material under rapid deformation, but acts like a highly stretchable material under slow deformation.

研究分野：高分子科学

キーワード：エラストマー アイオノマー イオン ガラス転移温度 電子スピン共鳴 動的架橋 自己修復

### 1. 研究開始当初の背景

アイオノマーとは、疎水性高分子の主鎖に比較的少量のイオン性官能基を導入したイオン性高分子である[1]。なかでも、ポリエチレン (PE) に少量のメタクリル酸を共重合し、そのカルボキシ基をナトリウムや亜鉛などの金属で中和した PE アイオノマー (図 1) は、高い透明性とガスバリア性、さらに、優れた反発弾性や金属やセラミックスへの接着性を有し、ラミネートフィルムをはじめとして、ゴルフボールの外皮や太陽電池用の封止材などにも利用されている重要な工業材料であり[2]、特に盛んに研究がおこなわれてきた。

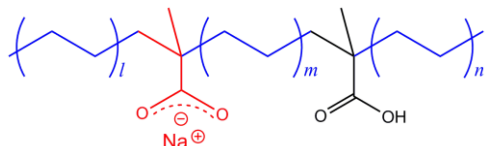


図 1. PE アイオノマーの化学構造

アイオノマーのユニークな特性は、親水性のイオン基が疎水性で柔軟な高分子マトリックス中で凝集し、剛直なイオン凝集体を形成し、それが物理架橋点として振舞うことで発現されると考えられている。そのために、イオン凝集体の分子スケールでのミクロな構造と物性を詳細に解明し、それらがアイオノマーのマクロな機械特性などにどのような影響を及ぼすのかについて明らかにすることは、学術的のみならず、実用的な観点からも重要な課題である。しかしながら、この問題は本研究の開始当初には、ほとんど明らかにされていなかった。主たる原因は、イオン凝集体の構造に関しては、小角 X 線散乱[3]や透過型電子顕微鏡[4]などの様々な手法によって、サイズや形状などの特性が明らかにされてきた一方で、イオン凝集体の局所的な分子運動性を定量的に評価することは容易ではなく、有効な測定手法がほとんど無かったためである。

### 2. 研究の目的

本研究では、アイオノマーの物理架橋点であるイオン凝集体の、分子スケールでのミクロな構造と局所的な分子運動性の詳細な解析をおこなう。さらに、それらの変化が、物理架橋点としての機能にどのような影響を及ぼすのかについて明らかにすることを目的とする。

具体的には、PE アイオノマーに対して高級脂肪酸であるラウリン酸 (LA) を混合した系に関して、ラウリン酸の添加による PE アイオノマーのイオン凝集体近傍の構造と分子運動性の変化と、それによって引き起こされる機械物性の変化の相関関係を評価する。

他方では、これらの研究により得られたイオン凝集体のミクロな性質に関する知見を利用し、イオン凝集体の物理架橋点としての

強度の制御を目指し、これによって新奇な機能を発現する新しいアイオノマーの設計を試みる。

### 3. 研究の方法

#### (1) PE アイオノマーのイオン凝集体の $T_g$ が延伸挙動にあたる影響

これまでに我々は、電子スピン共鳴 (ESR) を利用してプローブ分子近傍のガラス転移温度 ( $T_g$ ) を選択的に測定する手法を独自に開発した[5]。さらに、この手法を PE アイオノマーに適応し、イオン凝集体がイオン基が凝集した直径 1~2 nm 程度の球状の剛直なイオンコアと、局所的に  $T_g$  が増加したポリエチレン (PE) からなる 1 nm 程度の厚みを持ったシェル層から構成されることを明らかにした[6]。図 2 にこの手法で使用するプローブ分子の化学構造をしめす。カルボキシ基を有するプローブである  $n$ DSA ( $n = 5, 7, 10,$  and  $12$ ) はイオン凝集体に局在化し、ニトロキシド部位が存在する領域近傍の局所的な  $T_g$  を ESR 測定において反映する。一方で、10DND は凝集体から離れた PE マトリックスに存在し、その領域の  $T_g$  を反映することが期待される。

本研究では、ESR 法をもちいて、LA の添加量増加に対する PE アイオノマーのイオン凝集体まわりの局所的な  $T_g$  の変化を測定した[7]。さらに、LA の添加量増加に対するマクロな機械物性の変化についても、引張試験によって評価をおこない、両者の相関関係について考察した。

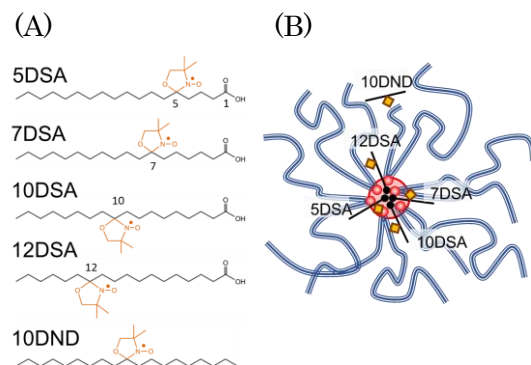


図 2. (A) ESR 測定に使用するプローブ分子の化学構造 (B) アイオノマー中での各プローブの存在位置の概略図。カルボキシ基がイオンコア内に取り込まれ、さらに、各プローブのカルボキシ基とニトロキシド基の間の距離が異なるために、イオンコアまわりの異なった位置にニトロキシド基が存在する

#### (2) 室温で自発的な自己修復性をしめす動的イオン架橋を有する PI アイオノマーの創製

PE よりも  $T_g$  が低いポリイソプレン (PI) の主鎖に対してイオン基を導入する手法を新規に開発し、PI アイオノマーを合成した[8]。

この PI アイオノマーが速い延伸に対しては小さな伸びと高い破断強度を示すのに対して、ゆっくりとした延伸に対しては、低い応力とともに、きわめて大きな伸びをしめすことを見出した。さらに、この PI アイオノマーが室温で自発的な自己修復性をしめすことについても発見した。各種の構造解析、物性解析手法をもちいて、これら機能の発現メカニズムを明らかにした。

#### 4. 研究成果

##### (1) PE アイオノマーのイオン凝集体の $T_g$ が延伸挙動に与える影響

5.4 mol% のメタクリル酸 (MAA) を含有し、その 54 % を Na で中和した PE アイオノマー (EMAA54Na) に対して、5wt% および 10 wt% の LA を熔融混練によって導入した EMAA54Na/5LA と EMAA54Na/10LA を作成した。まず、示差走査型カロリメトリーおよび広角 X 線回折測定より、試料中に LA の結晶が存在せず、LA が試料中に均一に分散していることを確認した。なお、10wt% の LA を添加することで試料の総中和度は約 41 % に低下する。そこで Na 中和度を 41 % に調製した EMAA41Na についても比較のために作成した。各試料の小角 X 線散乱 (SAXS) パターンを図 3 にしめす。実験値を Yarusso と Cooper によって報告された修正剛体球モデル[9]を使用してフィッティングをおこない、イオンコア半径を求めたところ、いずれの試料も約 8.9 Å であった。すなわち、LA の添加はイオンコアサイズに影響を与えないことがわかった。

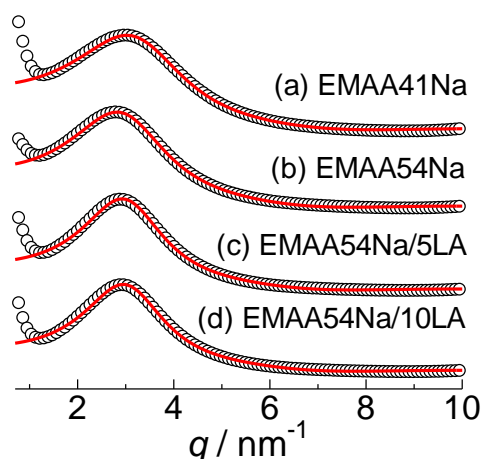


図 3. 各試料の SAXS パターン。赤色の曲線は Yarusso-Cooper モデルによるフィッティングをしめす

ESR 法によってもとめた各試料のイオンコアまわりの  $T_g$  ( $T_{g,ESR}$ ) の分布を図 4 にしめす。ここで、 $n$ DSA のカルボキシ基がイオンコアの中心に位置することを仮定し、各ニトロキシド基の位置における  $T_{g,ESR}$  をプロットした。なお、このニトロキシド基の存在位置の妥当性は、ESR スペクトルの線形解析から

別途評価した。まず、LA を添加することで、イオンコア内部の  $T_{g,ESR}$  が若干低下することがわかった。ここで、EMAA54Na/10LA と EMAA41Na では、イオンコア内部の  $T_{g,ESR}$  が極めて近いことから、これは、LA 添加に伴う総中和度の低下が主な原因だと考えられる。

また、EMAA41Na、EMAA54Na、EMAA54Na/5LA ではイオンコアおよび、シェル層の大部分が室温ではガラス状態であった。このことから、これらの試料では、イオンコア-シェル構造の全体が剛直な物理架橋点として働くと考えられる。一方で、EMAA54Na/10LA では他の試料と比較して、イオンコアまわりのシェル層の  $T_g$  が大きく低下することがわかった。LA の分子長が約 14 Å であることから、LA のカルボキシ基がイオンコア内部に取り込まれた場合、そのアルキル鎖末端はシェル層内に存在する。このために、LA の増加に伴って、シェル層が顕著に可塑化されたと考えられる。すなわち、EMAA54Na/10LA では、イオンコアは室温でガラス状態であるのに対して、シェル領域の大部分がゴム状態であることがわかった。このために、EMAA54Na/10LA では、物理架橋点として作用するのはイオンコア部のみであると考えられる。

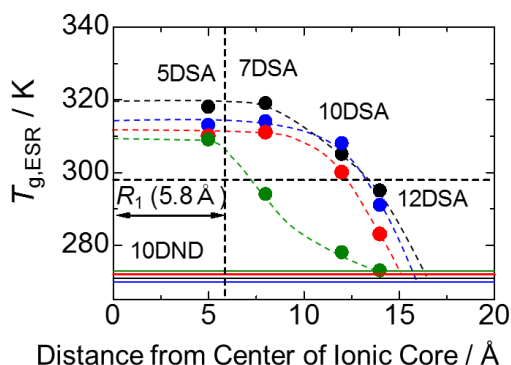


図 4. EMAA41Na(●)、EMAA54Na(●)、EMAA54Na/5LA(●)、EMAA54Na/10LA(●) におけるイオンコアまわりの  $T_g$  の分布。水平な実線は各試料におけるマトリックス領域の  $T_g$  をしめす。また、水平な破線は室温 (298 K) をしめす。さらに、垂直な破線は SAXS から求められたイオンコア半径 ( $R_1$ ) をしめす

各試料を室温 (298 K) において 10mm min<sup>-1</sup> で引張試験をおこなったところ、EMAA54Na と比較して、その他の試料では破断応力の低下が観察された。これは、中和度の低下とともに、張力の発生に寄与しない低分子化合物である LA の増加に伴うものであると考えられる。一方で、シェル層の大部分が室温でゴム状態の EMAA54Na/10LA では、他の試料と比べて、3 割程度の伸びの増加が観察された。これは、延伸過程において、高い張力のかか

った PE 鎖に結合したイオン基が、物理架橋点であるイオンコアから脱離することで、有効な架橋密度が低下し、大きな伸びをしめしたと考えられる。すなわち、PE アイオノマーにおいて、イオン凝集体が強い物理架橋点として作用する為には、イオンコアのみでなく、シェル領域もガラス状態である必要があることがはじめてしめされた。

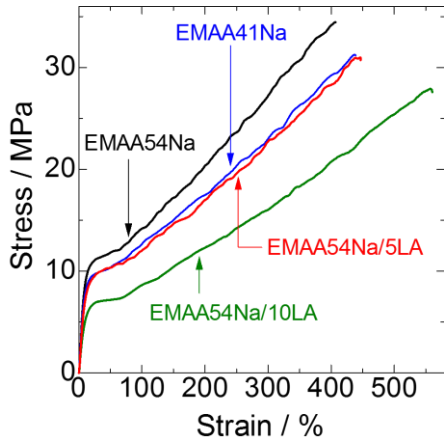


図 5. 各試料の室温 (298 K) における応力-ひずみ曲線。

(2) 室温で自発的な自己修復性をしめす動的イオン架橋を有する PI アイオノマーの創製

リビングアニオン重合で作成した単分散 PI ( $M_n = 115000$ ,  $M_w/M_n = 1.04$ ) に対して、テトラメチルエチレンジアミンの存在下で *sec* ブチルリチウムを反応させて、繰り返し構造の約 1.7mol% にカルボキシ基を導入した。さらに、このカルボキシ基の 24、43、55、58、90% を水酸化ナトリウムによって中和してアイオノマーを作成した。これら中和試料は PI- $x$ Na と表記する ( $x$  は中和度をあらわす)。PI- $x$ Na の化学構造を図 6 にしめす。PI- $x$ Na は THF からキャストして製膜した。中和前には流動性を有していたものの、ナトリウムによ

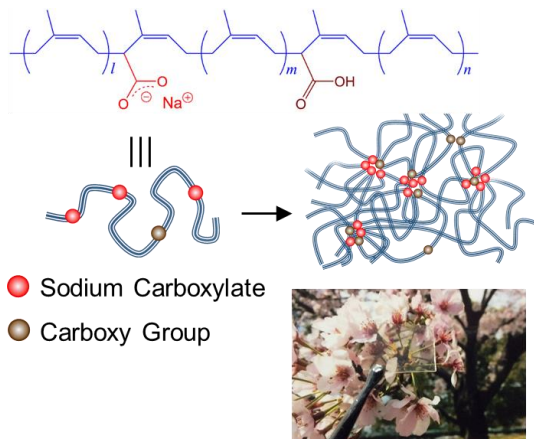


図 6. PI- $x$ Na の化学構造と凝集構造の概略図。イオン凝集体が物理架橋点として機能するために無色透明な自立膜が得られる

って中和することで無色・透明なエラストマー状のフィルムが得られた。これは図 6 に示すように、イオン凝集体が物理架橋点として機能するためだと考えられる。

SAXS をもちいて、それぞれの試料におけるイオンコア半径 ( $R_I$ ) を求めたところ、中和度に依存せず、約 9.6 Å であった。また、PI-90Na および PI-58Na の PI マトリックスおよびイオンコアの  $T_g$  を上述した ESR 法によって測定したところ、どちらの試料も、それぞれ  $-60^\circ\text{C}$  と  $-48^\circ\text{C}$  であった。すなわち、この PI アイオノマーのイオン凝集体は、室温でゴム状態であることがわかった。

周波数 1 Hz で測定した動的粘弾性 (DMA) 測定の結果を図 7 にしめす。まず、約  $-60^\circ\text{C}$  に PI マトリックスの  $T_g$  に帰属される緩和が観察された。また、 $-49^\circ\text{C}$  付近の損失弾性率 ( $E''$ ) のショルダーはイオン凝集体の  $T_g$  に帰属することができる。さらに、室温よりもわずかに低い温度領域に、“イオンホッピング” とよばれる高分子鎖に結合したイオン基が、イオン凝集体から一時的に脱離して、別のイオン凝集体へと移動する挙動に帰属される緩和が観察された。この緩和は、中和度の増加に従って高温化した。このイオンホッピングでは、イオン基の結合した高分子鎖の拡散も同時におこることから、物理架橋構造の組み替えを誘起すると考えられる。我々のイオン架橋は、従来のイオン成分に由来する物理架橋とは異なり、架橋構造の組み替えをとまなうことから、これらを区別するために“動的イオン架橋”と名付けた。

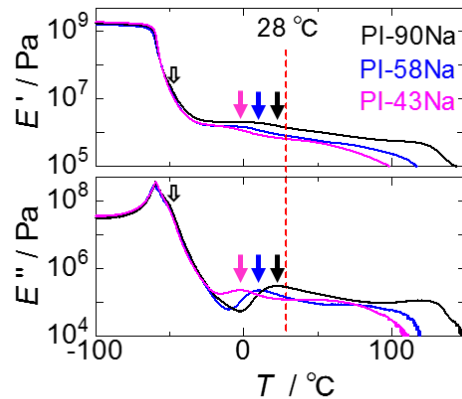


図 7. 周波数 1 Hz で測定した動的粘弾性測定結果。白抜き矢印は、イオンコアの  $T_g$  に帰属される。また、色付き矢印は各試料のイオンホッピングに帰属される緩和をしめし、垂直の赤色の破線は室温 ( $28^\circ\text{C}$ ) をしめす

図 8 に  $28^\circ\text{C}$  で様々な延伸速度で測定した PI-58Na の応力-歪曲線を示す。興味深いことに、延伸速度が速いときには、比較的小さな伸びと高い破断応力を示すのに対し、ゆっくりと延伸した場合には 8500 % 以上の大きな伸びを示した。これは、素早く延伸した場合には物理架橋の組み替えが材料の変形に追従できず、イオン凝集体が強固な物理架



橋点として機能するのに対して、ゆっくりと延伸した場合には、応力の掛かった分子鎖に結合しているイオン基がイオン凝集体から脱離することで、応力を分散しつつ高分子鎖の再配列を誘起するために、大きな延伸性を示したと考えられる。

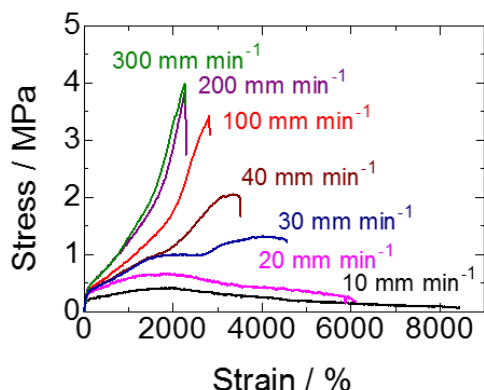


図 8. 様々な延伸速度で測定した PI-58Na の応力-ひずみ曲線

図 9 に PI-90Na を切断し、室温 (28 °C) で 3 日間接触させた試料の自己修復挙動を示す。ここでは、観察をしやすいように、切断片の一方の表面は黒色でペイントした。切断片どうしが一体化し、PI アイオノマーが室温で自発的な自己修復性を示した。これは、室温においてイオンホッピングにともなう物理架橋構造の組み替えと、高分子鎖の拡散が切断面の間で起こることで、自己修復挙動が発現されると考えられる。

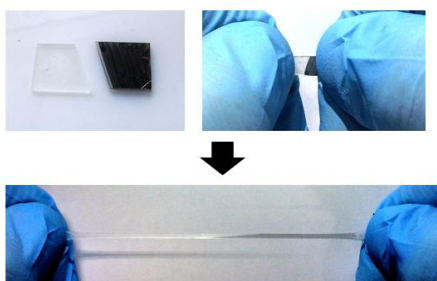


図 9. カミソリで切断した PI-90Na の室温 (28°C) における自己修復挙動

<引用文献>

- [1] Eisenberg, A.; King, M., *Ion-Containing Polymers, Physical Properties and Structure*, Academic Press: New York, 1977.
- [2] Tant, M. R.; Mauritz, K. A.; Wilkes, G. L., Eds., *Ionomers: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Blackie Academic and Professional: London, 1997.
- [3] Kutsumizu S. et al. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3818.
- [4] Winey, K. et al. *Macromolecules* **2000**, *33*, 507.
- [5] Miwa, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6141.
- [6] Miwa, Y.; Kondo, T.; Kutsumizu, S. *Macromolecules* **2013**, *46*, 5232.

- [7] Miwa, Y.; Kohbara, Y.; Furukawa, H.; Kutsumizu, S. *Polymer*, Accepted.
- [8] Miwa, Y.; Kurachi, J.; Kohbara, Y.; Kutsumizu, S. *Comms. Chem.* **2018**, *1*, 5.
- [9] Yarusso, D. J.; Cooper, S. L. *Polymer* **1985**, *26*, 371–378.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

1. Miwa, Y.; Kurachi, J.; Kohbara, Y.; Kutsumizu, S. *Comms. Chem.* (査読有) ” Dynamic ionic crosslinks enable high strength and ultrastretchability in a single elastomer” **2018**, *1*, 5.  
DOI: 10.1038/s42004-017-0004-9
2. Miwa, Y.; Kohbara, Y.; Furukawa, H.; Kutsumizu, S. *Polymer* (査読有) ” The Effects of local glass transition temperatures of ionic core-shell structures on the tensile behavior of sodium-neutralized poly(ethylene-co-methacrylic acid) ionomer/lauric acid blends” **2018**, *accepted*.

[学会発表] (計 25 件)

1. 平 健二郎・三輪 洋平・倉地 寿乃介・沓水 祥一 “ポリジメチルシロキサンを骨格としたアイオノマーの合成とその物性測定” 第 67 回高分子学会年次大会 2018 年 5 月 23 日～25 日 名古屋国際会議場 (名古屋市)
2. 倉地 寿乃介・三輪 洋平・杉野 友亮・沓水 祥一 “動的イオン架橋エラストマーの特性に対する分子量とイオン含有量の効果” 第 67 回高分子学会年次大会 2018 年 5 月 23 日～25 日 名古屋国際会議場 (名古屋市)
3. 小池 真人・三輪 洋平・神原 悠・沓水 祥一 “脂肪酸の導入によるエチレンアイオノマーのイオン凝集体のガラス転移温度と引張特性の制御” 第 67 回高分子学会年次大会 2018 年 5 月 23 日～25 日 名古屋国際会議場 (名古屋市)
4. 三輪 洋平 “動的イオン架橋エラストマー” 第 10 回日本レオロジー学会中部支部 講演会 (招待講演) 2018 年 3 月 2 日 岐阜大学サテライトキャンパス (岐阜市)
5. 三輪 洋平 “室温で自発的な自己修復性を有するアイオノマー” 第 30 回アイオノマーシンポジウム (招待講演) 2017 年 11 月 24 日 三井・デュポン ポリケミカル株式会社 テクニカルセンター (市原市)
6. 三輪 洋平 “アイオノマーのイオン凝集体まわりのガラス転移温度と延伸特性の相関解明” 第 48 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (岐阜) 2017 年 11 月 11 日～12 日 岐阜大学 (岐阜市)
7. 倉地 寿乃介・三輪 洋平・神原 悠・沓水

- 祥一“超延伸性、高強度、自己修復性を有するイオン性エラストマーの機能発現メカニズム” 第 48 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会(岐阜) 2017 年 11 月 11 日～12 日 岐阜大学(岐阜市)
8. 田崎 滉大・三輪 洋平・河村 尚吾・小暮 優真・杓水 祥一“局所的なイオン基の導入がブロック共重合体のマイクロ相分離構造形成に与える影響” 第 48 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会(岐阜) 2017 年 11 月 11 日～12 日 岐阜大学(岐阜市)
  9. 三輪 洋平・倉地 寿乃介・神原 悠・杓水 祥一“強靱性、超延伸性、自己修復性を有するイオン性エラストマー” 第 65 回 レオロジー討論会 2017 年 10 月 17 日～19 日 朱鷺メッセ(新潟市)
  10. 三輪 洋平 “超延伸性・強靱性・自己修復性を有するイオン性エラストマー” 粘着研究会第 157 回(9 月度)例会(招待講演) 2017 年 9 月 29 日 東京大学(東京都)
  11. 神原 悠・三輪 洋平・古川 創・杓水 祥一“エチレンアイオノマーのイオン凝集体近傍の局所ガラス転移温度のチューニングが引張挙動に与える効果” 第 66 回 高分子討論会 2017 年 9 月 20 日～22 日 愛媛大学(愛媛市)
  12. 三輪 洋平・倉地 寿乃介・神原 悠・杓水 祥一“高強度、超延伸性、自己修復性を有するイオン性エラストマーの機能発現メカニズム” 第 66 回 高分子討論会 2017 年 9 月 20 日～22 日 愛媛大学(愛媛市)
  13. 倉地 寿乃介・三輪 洋平・神原 悠・杓水 祥一“超延伸性と自己修復性を有するイオン性エラストマー” 第 66 回 高分子討論会 2017 年 9 月 20 日～22 日 愛媛大学(愛媛市)
  14. 三輪 洋平・神原 悠・杓水 祥一“アイオノマーの延伸特性とイオン凝集体のガラス転移温度の相関解明” 平成 29 年度繊維学会年次大会 2017 年 6 月 7 日～9 日 タワーホール船堀(東京都)
  15. 神原 悠・三輪 洋平・古川 創・杓水 祥一“エチレンアイオノマーのイオン凝集体近傍の局所的なガラス転移温度と引張特性の相関解明” 第 66 回 高分子学会年次大会 2017 年 5 月 29 日～31 日 幕張メッセ(千葉市)
  16. 神原 悠・三輪 洋平・古川 創・杓水 祥一“エチレンアイオノマーのイオン凝集体近傍の局所的なガラス転移温度と引張特性の相関解明” 第 66 回 高分子学会年次大会 2017 年 5 月 29 日～31 日 幕張メッセ(千葉市)
  17. 倉地 寿乃介・三輪 洋平・神原 悠・杓水 祥一“ポリイソプレンアイオノマーのイオン凝集体近傍の局所的なガラス転移温度測定” 第 66 回 高分子学会年次大会 2017 年 5 月 29 日～31 日 幕張メッセ(千葉市)
  18. 田崎 滉大・三輪 洋平・河村 尚吾・小暮 優真・杓水 祥一“ブロック共重合体の末端もしくは分子鎖内部の選択的なイオン化がマイクロ相分離構造形成に与える影響” 第 66 回 高分子学会年次大会 2017 年 5 月 29 日～31 日 幕張メッセ(千葉市)
  19. 神原 悠・古川 創・三輪 洋平・杓水 祥一“イオン性低分子の添加によるエチレンアイオノマーのイオン凝集体近傍の局所的な可塑効果” 第 29 回 アイオノマーシンポジウム 2016 年 11 月 24 日 山形大学東京サテライト(東京都)
  20. 河村 尚吾・三輪 洋平・杓水 祥一“イオン性ブロック共重合体のマイクロ相分離構造形成に対するイオン基凝集の影響” 第 25 回 ポリマー材料フォーラム 2016 年 11 月 10 日～11 日 名古屋国際会議場(名古屋市)
  21. 三輪 洋平・河村 尚吾・小暮 優真・田崎 滉大・杓水 祥一“イオン性ブロック共重合体のモルフォロジーとその応用” 第 25 回 ポリマー材料フォーラム 2016 年 11 月 10 日～11 日 名古屋国際会議場(名古屋市)
  22. 神原 悠・古川 創・三輪 洋平・杓水 祥一“イオン性低分子の添加によるエチレンアイオノマーのイオン凝集体近傍の局所的な可塑剤効果” 第 47 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会(豊橋) 2016 年 11 月 5 日～6 日 豊橋技術科学大学(豊橋市)
  23. 神原 悠・古川 創・三輪 洋平・杓水 祥一“イオン性低分子の添加がエチレンアイオノマーのイオン凝集体の構造とガラス転移温度に与える影響” 第 65 回 高分子討論会 2016 年 9 月 14 日～16 日 神奈川大学(横浜市)
  24. 三輪 洋平・古川 創・近藤 朝代・杓水 祥一“ポリエチレンアイオノマーの室温アニリングで形成される局所構造” 第 65 回 高分子討論会 2016 年 9 月 14 日～16 日 神奈川大学(横浜市)
- [図書] (計 0 件)
- [産業財産権]
- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)
- [その他]
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
- 三輪 洋平 (MIWA, Yohei)
- 岐阜大学・工学部・准教授
- 研究者番号: 10635692