

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 5 月 24 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03111

研究課題名(和文) 高靱性材料のための動的架橋のユニバーサルデザイン

研究課題名(英文) Universal design of reversible crosslinks for tough polymers

研究代表者

吉江 尚子 (Yoshie, Naoko)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：20224678

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ相分離構造とそれぞれの相中の物理架橋点濃度に基づく高靱性材料を得るためのユニバーサルな分子デザインを創出した。具体的には、PH-b-P(N-r-H)-b-PH型およびP(M-r-H)-b-P(N-r-H)-b-P(M-r-H)型のトリブロック共重合体(ここで、Hは水素結合性部位を有するモノマー、Nは柔軟で物理架橋を形成しないモノマー、Mは剛直で物理架橋を形成しないモノマー)について、その組成やブロック長、利用する水素結合の影響の検討し、高靱化機構を解明して、目的を達成した。加えて、研究の過程で見出したビスナルジオールの特異的で強い物理架橋点としての作用機構も明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の高靱性ブロック共重合体は水素結合のみで架橋されているにもかかわらず、化学架橋体に匹敵する力学強度を有することから、リサイクル可能な疑似架橋高分子材料としての高いポテンシャルを有する。また、ビスナルジオールは、柔軟性を結合強度を両立した新たなタイプの多重水素結合であり、機械的な堅牢性と動的特性を両立した高分子材料の開発に適した物理架橋であることから、今後、機能性と実用的な力学特性、リサイクル性などを兼ね備えたゴムなどの開発に貢献できると考えている。

研究成果の概要(英文)：We have developed a universal molecular design for tough polymer materials, which combines two phase structure and physical crosslinks (hydrogen bonds). For triblock copolymers of PH-b-P(N-r-H)-b-PH and P(M-r-H)-b-P(N-r-H)-b-P(M-r-H) [where H, N, and M are a monomer with a hydrogen bonding moiety, a flexible inert monomer, and a rigid inert monomer, respectively], the effects of their structural parameters, including comonomer composition, block length ratio, and chemical structure of hydrogen bonding moieties, on dynamic and mechanical properties were analyzed to figure out the toughening mechanism. We also found a specific behavior of hydrogen bonds of vicinal diols and analyzed its action mechanism as physical crosslinks in polymers.

研究分野：高分子構造・物性

キーワード：高分子材料物性 動的結合 強靱化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

イガイ属の足糸表面にあるクチクラ層は、カテコール/金属錯体に富む粒状ドメインがその濃度の低いマトリックスに囲まれた構造をとっている。イガイ足糸が荒波に耐えて岩に接着し続ける強靱性は、このカテコール錯体濃度の濃淡により形成されたサブ μm スケールの構造不均一性に由来すると考えられている。我々は、この構造に着想を得て、2種類のモノマーから成る単純なブロック共重合体をデザインし、強靱性材料を創り出すことに成功した(*Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27,1701670)。具体的には、四重水素結合を形成して2量化するウレイドピリミジノン(UPy)を側鎖に有するモノマー-Uと、特別な相互作用性のないモノマー-Dから成るAB型ジブロック共重合体[PU-*b*-P(D-*r*-U)]、及び、ABA型トリブロック共重合体[PU-*b*-P(D-*r*-U)-*b*-PU]である。PUブロック長 \ll P(D-*r*-U)ブロック長、且つP(D-*r*-U)のU組成比を低く抑えた場合に、ミクロ相分離およびUPy間水素結合により、PUブロックが形成するUPy濃度の高いドメイン相(H-domain)が、常温では疑似的な永久架橋として働く熱可塑性エラストマーとなる。同時に、P(D-*r*-U)ブロックが形成するマトリックス相(L-matrix)中のUPyは過渡的な架橋点として働き、材料に機械的な負荷がかかった際にはエネルギー分散に寄与して材料を強靱化する。これにより、このブロック共重合体の破断伸び、破断強度および靱性は、Uユニットが分子鎖中に一様に分布したP(D-*r*-U)や、末端ドメインにのみ存在するPU-*b*-PD-*b*-PUと比較して著しく向上する。さらに、トリブロック共重合体では大きな負荷からの疲労回復性も示す。今後、動的結合の種類や各セグメント長、P(D-*r*-U)セグメント鎖の共重合組成を調整することにより、更なる機械特性の向上が期待できる。

2. 研究の目的

以上のように、本研究の代表者らは、架橋密度の濃淡による相分離構造がブロック共重合体の高靱化に極めて有効であることを明らかにした。また、この構造では水素結合による物理架橋が、各分離相内(H-domain内、及び、L-matrix内)に加えて、相間(H-domain/L-matrix間)でも形成されており、相間の物理架橋が特に顕著な効果を与えることを示唆する実験的な証拠も得られつつある。そこで本研究では、ミクロ相分離構造と各相中の物理架橋点の配置制御を利用したポリマー材料設計に関する基礎的な理解を深め、望みの強度や伸長性を有する高靱材料のユニバーサルな設計方法を確立するために、研究の開始当初に次の課題を設定した。

- (1) $\text{PH}_x\text{-}b\text{-P}(\text{N}_y\text{-}r\text{-H}_z)\text{-}b\text{-PH}_{x'}$ 型のブロック共重合体(ここで、Hは水素結合性部位を有するモノマー、Nは柔軟で物理架橋を形成しないモノマー。また、 $x, x' \ll (y+z)$ について、ブロック長比 $[x, y+z, x'$ の比]、P(N-*r*-H)のH組成 $[y, z$ の比]、導入する水素結合性部位の種類を変え、このような一次構造パラメータや物理架橋の強度が機械特性、靱性に与える影響を解明する。
- (2) $\text{P}(\text{M}_w\text{-}r\text{-H}_x)\text{-}b\text{-P}(\text{N}_y\text{-}r\text{-H}_z)\text{-}b\text{-P}(\text{M}_w\text{-}r\text{-H}_x)$ 型のブロック共重合体(ここで、Mは剛直で物理架橋を形成しないモノマー。また、 $w+x \ll (y+z)$ を用いて、熱可塑性エラストマーに相分離構造への物理架橋を導入したときの効果を検証する。併せて、相界面の物理架橋の効果を各相内の物理架橋の効果から分離して解析し、相界面の架橋構造を最適化する。
- (3) $\text{P}(\text{M}_w\text{-}r\text{-H}_x)\text{-}b\text{-P}(\text{N}_y\text{-}r\text{-H}_z)\text{-}b\text{-P}(\text{M}_w\text{-}r\text{-H}_x)$ 型のブロック共重合体において、 $(w+x)/(y+z)$ を大きくし、より硬質な材料中での物理架橋の効果を解析することを通じて、高い耐衝撃性を有する高強度のブロック共重合体材料を開発する。

さらに(1)の研究の過程で、ヒドロキシ基を接近させて配置しただけで、水素結合としては特異的で強い物理架橋点を形成することを見出したことから、次の課題を追加して実施した。

- (4) ビシナルジオールを物理架橋点として高分子(ポリブタジエン)に導入し、その機能と作用機構を解明する。

3. 研究の方法

重合の簡便さを考慮して、モノマーH、N、Mはいずれも修飾ノルボルネンとし、第3世代グラブス触媒を用いた開環メタセシス反応により重合した。分子構造(各セグメント長、全分子量、ランダム共重合体セグメントのモノマー連鎖構造など)は、サイズ排除クロマトグラフィー、核磁気共鳴法、赤外分光法により確認した。フィルム状試料は、溶媒キャスト法と圧縮成形により作成した。

材料特性分析として、動的粘弾性測定(DMA)によるレオロジー解析、原子間力顕微鏡観測(AFM)および小角X線散乱解析(SAXS)によるミクロ相分離構造解析、引張試験による機械特性解析を行った。引張試験では、引張速度依存性やクリープ試験、伸長-除荷のサイクル試験を通じて、架橋の動的挙動(結合解離と回復、エネルギー分散効果など)も考察した。

4. 研究成果

- (1) ブロック共重合体型エラストマー、 $\text{PH}_x\text{-}b\text{-P}(\text{N}_y\text{-}r\text{-H}_z)\text{-}b\text{-PH}_{x'}$ における非対称性($x \neq x'$)の効果
ブロック共重合体型エラストマー、 $\text{PH}_x\text{-}b\text{-P}(\text{N}_y\text{-}r\text{-H}_z)\text{-}b\text{-PH}_{x'}$ ($x, x' \ll (y+z)$)について、いくつかの構造パラメータが力学特性に及ぼす影響を調査した。その中で、特異的な効果がみられた非対称性($x \neq x'$)について、周辺データを集積し、取りまとめた。

モノマーHとしてUPy修飾ノルボルネンを、モノマーNとしてドデシルノルボルネンを選択し、 $\text{PH}_x\text{-}b\text{-P}(\text{N}_{440-z}\text{-}r\text{-H}_z)\text{-}b\text{-PH}_{60-x}$ ($x=0, 10, 20, 30, y=10, 30$)を準備した。これらのブロック共重合体のAFMおよびSAXS測定により、PHブロックが硬いドメイン相である海島相分離構造の形成を支持するデータが得られた。また、各ポリマーの力学特性を引張試験を解析した。低ひずみ領域では x によらず、ほぼ直線的な応力-ひずみ(s - s)曲線を描いたことから、小変形では、マトリクス相中のUPyの解離と再結合によるエネルギー分散を繰り返しながらポリマー鎖が引き伸ばされていくことが示唆された(図1)。一方、ひずみが大きくなると、 s - s 曲線の傾きが増加するひずみ硬化が観測されたが、このひずみ硬化の度合いは x が小さいほど、つまり非対称度が大きいほど小さく、同時に、破断ひずみが増加していた。非対称性サンプルの大変形では、架橋点としてのドメイン相の役割が支配的となり、短いPHブロックがドメイン相から抜けるため、ひずみ硬化が起こりにくいと考えられる。同時に、この挙動はエネルギー分散の役割も果たし、破断ひずみが増加すると考えられる。このように、長いPHブロックは強固なハードドメインを形成して実質的に永久架橋として働くのに対し、短いPHブロックは外力によりドメイン相から引き抜かれたり、マトリクス相内に留まったりする一時架橋として働くことにより、非対称度が大きくなるにつれて強靱化が進むことが明らかとなった。

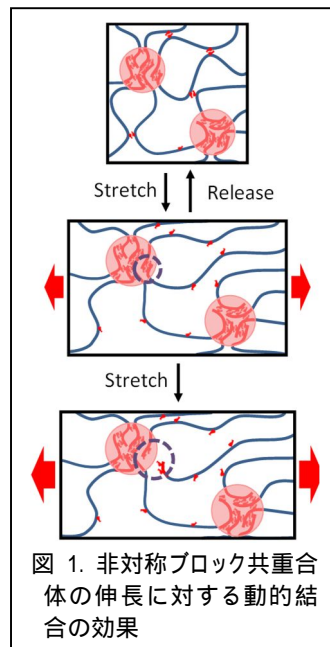


図1. 非対称ブロック共重合体の伸長に対する動的結合の効果

(2) 熱可塑性エラストマーへの動的結合の導入効果

モノマーHとしてUPy修飾ノルボルネンを、モノマーNとしてドデシルノルボルネンを、モノマーMとしてフェニルノルボルネンを選択し、 $\text{P}(\text{M}_{40-x}\text{-}r\text{-H}_x)\text{-}b\text{-P}(\text{N}_{320-y}\text{-}r\text{-H}_y)\text{-}b\text{-P}(\text{M}_{40-x}\text{-}r\text{-H}_x)$ を合成した。動的結合を組み込んでいない試料($x=0, y=0$)、ソフトブロックにのみ組み込んだ試料($x=0, y=20$)、ハードブロックにのみ組み込んだ試料($x=10, y=0$)、ソフトブロックとハードブロックの両方に組み込んだ試料($x=10, y=20$)を準備した。AFMとSAXSを用いた構造解析から、いずれのサンプルも海島相分離構造をとることが示唆された。DMAと引張試験より、動的結合をハードブロックに導入するとドメイン相の安定性が増すと同時に、高伸長時の応力が増すことが確認された。一方、ソフトブロック中の動的結合は過渡的な架橋として、低伸長時から高伸長時まで幅広い領域で応力増加に寄与することがわかった。動的結合をソフト/ハード双方のブロックに導入した際には、それぞれのブロックに個別に導入した効果の単純な和を超える効果が確認できた。具体的には、高靱性を維持したまま、弾性率も向上していた。これはハードブロックがつくるドメイン相とソフトブロックがつくるマトリクス相の界面に存在する動的結合が、強靱化に貢献していることを示すものである。我々は、相間の動的架橋こそが強靱性の鍵であると考えて一連のブロック共重合体をデザインしており、このような結果が得られたことは大きな前進である。さらに、ドメイン相とマトリクス相中のUPy水素結合の動的挙動と、その疲労回復性に対する効果について、古典的な非線形粘弾性理論に基づいて考察を深めた。

(3) ミクロ相分離構造を有する硬質ポリマーへの動的結合の導入効果

より硬いポリマーへの動的結合の導入効果を検討するために、(ii)項と同じモノマーを用いて、 $\text{P}(\text{M}_{129-x}\text{-}r\text{-H}_x)\text{-}b\text{-P}(\text{N}_{142-y}\text{-}r\text{-H}_y)\text{-}b\text{-P}(\text{M}_{129-x}\text{-}r\text{-H}_x)$ を4種($[x=0, y=0]$, $[x=13, y=0]$, $[x=0, y=14]$, $[x=13, y=14]$)を合成した。ここで、各ブロックの重合度は、動的結合を導入していない試料 $[x=0, y=0]$ において、両末端のPMの分子量がPDと等しくなるように調整した。動的結合を導入していない試料 $[x=0, y=0]$ および、ハードブロックにのみ動的結合を導入した試料 $[x=13, y=0]$ は脆く、引張試験で有意なデータを得ることはできなかった。一方、ソフトブロック、もしくはハードソフト両ブロックに動的結合を導入した試料($[x=0, y=14]$ および $[x=13, y=14]$)は脆さが低減し、引張試験をすることができた(図2)。前者の引張曲線は応力15MPa、ひずみ20%程度で明確な降伏を示したのち、応力70MPa、ひずみ350%まで伸長して破断した。降伏点の存在は、ハード相の破壊を示唆している。一方、両ブロックに動的結合を導入した場合には、顕著な降伏は見られず、ハード相がより分散していることを示唆している。ハード/ソフトの両ブロックに動的結合を導入することで、ハード相とソフト相の親和性が増大し、PMによる連続相の形成を妨げられたことに起因すると考えられる。このように、ソフトブロックへの動的結合の導入が材料を強靱化することが明らかとなった。一方で、ソフトブロックと併せてハードブロックに動的結合を導入しても、更なる強靱化は確認できなかったが、ミクロ相分離構造に影響を与えることが明らかとなった。今後、ポリマー組成や動的結合導入量を調整することで、破断伸びと強度の両立や疲労回復性を有する材料が設計可能と

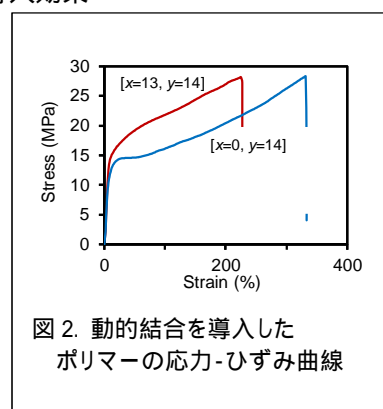


図2. 動的結合を導入したポリマーの応力-ひずみ曲線

考えている。

(4) エントロピー駆動型水素結合を利用したエラストマー

目的(1)の研究の過程で、動的結合の強さや寿命がもたらす影響について、異なる動的結合間の比較から検討するために、新たな動的結合を導入したポリマーの合成を進めた。その中で、ヒドロキシ基を近接させて配置しただけで、水素結合としては特異的で強い物理架橋点を形成することを見出したことから、追加の課題として、ポリブタジエンに単結合で連結されたビスナルジオールを物理架橋として導入したときの効果を検討した。

密度汎函数(DFT)計算により、単結合で連結されたビスナルジオールは、単結合周りの回転の自由度が高く、多様なコンフォメーションを取ることを明らかにした。さらに、二量体構造についても検討したところ、多様な相互配置において多重水素結合を形成した安定二量体を形成すること(図3)すなわち、ビスナルジオールによる水素結合が、相互作用エンタルピーだけでなく、配置のエントロピー的にも安定化されていることを明らかにした。この結果、ビスナルジオールを導入したポリブタジエンは、化学架橋ポリブタジエンに匹敵する高い機械特性を示すとともに、自己修復性や再成型性といった動的な機能も有する。多重水素結合を利用した機能性高分子材料の開発はこれまでも多くの研究者により実施されてきた。しかし、これまではエンタルピー的な安定化を追求した分子設計が行われてきたため、互いに相補的に配置された水素結合性基を有する平面分子が注目されてきた。このような剛直な平面分子は、水素結合形成後に凝集しやすいため、高濃度で導入すると動的な特性が失われることから、機械的な堅牢性と動的特性を両立した高分子材料の開発は困難であった。一方、我々が見出したビスナルジオールは二量化後も柔軟性を保っているため、凝集しにくく、機械的強度と動的特性の両立に適した物理架橋である。

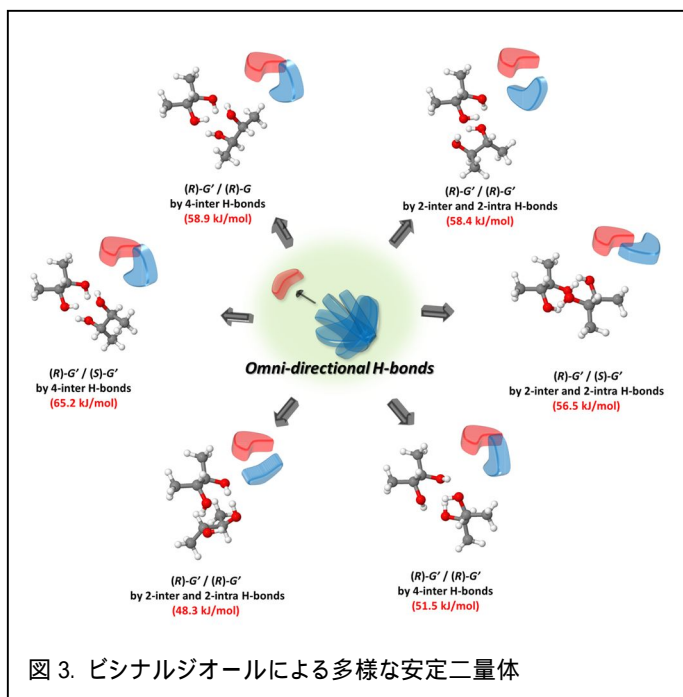


図 3. ビスナルジオールによる多様な安定二量体

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 S.Kawana, S.Nakagawa, S.Nakai, M.Sakamoto, Y.Ishii, N.Yoshie	4. 巻 7
2. 論文標題 Interphase synergistic effects of dynamic bonds in multiphase thermoplastic elastomers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Mat. Chem. A	6. 最初と最後の頁 21195-21206
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c9ta07522d	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 Kim Chaehoon, Nakagawa Shintaro, Seshimo Masataka, Ejima Hirotaka, Houjou Hirohiko, Yoshie Naoko	4. 巻 53
2. 論文標題 Tough Supramolecular Elastomer via Entropy-Driven Hydrogen Bonds between Vicinal Diols	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 ASAP
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.macromol.9b02639	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 中川慎太郎, 吉江尚子	4. 巻 64
2. 論文標題 動的結合に基づく機能性ポリマー材料の開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ケミカルエンジニアリング	6. 最初と最後の頁 51-57
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 -
1. 著者名 Chaehoon Kim, Naoko Yoshie	4. 巻 50
2. 論文標題 Polymers healed autonomously and with the assistance of ubiquitous stimuli: how can we combine mechanical strength and a healing ability in polymers?	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer J.	6. 最初と最後の頁 919-929
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1038/s41428-018-0079-x	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 Naoko Yoshie, Shoma Yoshida, Koji Matsuoka	4. 巻 161
2. 論文標題 Self-healing of Biobased Furan Polymers: Recovery of High Mechanical Strength by Mild Heating	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polym. Degrad. Stab.	6. 最初と最後の頁 13-18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2019.01.007	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 -

〔学会発表〕 計22件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 近藤 慶, 中井 脩也, 中川 慎太郎, 吉江 尚子, 大山 秀子
2. 発表標題 動的架橋の制御配置による高分子材料の靱性強化
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川名 紗貴, 中井 脩也, 中川 慎太郎, 吉江 尚子
2. 発表標題 ハード/ソフト相への水素結合導入による熱可塑性エラストマーの強靱化
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉江尚子
2. 発表標題 ユビキタスな刺激で修復される動的架橋ポリマー
3. 学会等名 自己治癒材料技術コンソーシアム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoko Yoshie
2. 発表標題 Self-healing ability of biobased furan polymers
3. 学会等名 MoDeSt2018(The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川名 紗貴, 中井 脩也, 中川 慎太郎, 吉江 尚子
2. 発表標題 ハード/ソフト相への動的結合導入が熱可塑性エラストマーの力学特性に及ぼす影響
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉江尚子
2. 発表標題 バイオマス資源から生産する機能性高分子材料
3. 学会等名 18-4 ポリマーフロンティア 2 1 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉江尚子
2. 発表標題 動的結合による自己修復/疲労修復性高分子材料
3. 学会等名 高分子学会超分子研究会・精密ネットワークポリマー研究会 第2回合同講座 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川名 紗貴, 中井 脩也, 中川 慎太郎, 吉江 尚子
2. 発表標題 熱可塑性エラストマーへの動的結合導入効果の検討
3. 学会等名 第68回ネットワークポリマー講演討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 近藤 慶, 中井 脩也, 中川 慎太郎, 吉江 尚子, 大山 秀子
2. 発表標題 動的架橋の制御配置による高分子材料の靱性強化
3. 学会等名 第27回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川名 紗貴, 中井 脩也, 中川 慎太郎, 吉江 尚子
2. 発表標題 ハード/ソフト相への動的結合導入が熱可塑性エラストマーの力学特性に及ぼす影響
3. 学会等名 第27回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 近藤 慶, 中川 慎太郎, 大山 秀子, 吉江 尚子
2. 発表標題 動的架橋を有するトリブロックコポリマーの非対称性の効果
3. 学会等名 高分子学会18-3エコマテリアル研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoko Yoshie
2. 発表標題 Functional polymers with dynamic bonds
3. 学会等名 IPC2018 (The 12th SPSJ International Polymer Conference) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Saki Kawana, Shuya Nakai, Shintaro Nakagawa, Naoko Yoshie
2. 発表標題 Effects of dynamic bonds in hard and soft phases on the mechanical property of thermoplastic elastomers
3. 学会等名 IPC2018 (The 12th SPSJ International Polymer Conference) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoko Yoshie
2. 発表標題 Enhanced Mechanical Performance Induced by Dynamic Cross-Links
3. 学会等名 Emerging Polymer Technologies Summit 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Naoko Yoshie
2. 発表標題 Mechanical Performance Enhancement of Elastomers Induced by Multiphase with Dense and Sparse Dynamic Cross-links
3. 学会等名 The 15th Pacific Polymer Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 吉江尚子
2. 発表標題 動的結合制御に基づく高分子の機能化
3. 学会等名 九州地区高分子若手研究会・夏の講演会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中井脩也・吉田祥麻・江島広貴・吉江尚子
2. 発表標題 ハード/ソフト相間水素結合による熱可塑性エラストマーの強靱化
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 近藤慶・中井脩也・中川慎太郎・大山秀子・吉江尚子
2. 発表標題 動的結合の制御配置による高分子材料の靱性強化
3. 学会等名 17-3エコマテリアル研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中井脩也・吉田祥麻・江島広貴・吉江尚子
2. 発表標題 ハード/ソフト相への水素結合導入による熱可塑性エラストマーの強靱化
3. 学会等名 17-3エコマテリアル研究会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 動的架橋エラストマー	発明者 吉江尚子、キム チェフン	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-239358	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----