

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 22 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2008～2013

課題番号：20221005

研究課題名(和文) 環動高分子材料の動的制御

研究課題名(英文) Dynamic Control of Slide-Ring Materials

研究代表者

伊藤 耕三 (Ito, Kohzo)

東京大学・新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：00232439

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 155,900,000円、(間接経費) 46,770,000円

研究成果の概要(和文)：環動高分子は架橋点が自由に動ける新しい高分子材料である。本研究では、環動高分子材料特有の環状分子の運動性(環動性)とマクロな物性の相関に焦点を当てて研究を行なった。多様な骨格や環状分子を有する環動材料の前駆体であるポリロタキサンの合成法を確立するとともに、環動性に起因する粘弾性緩和の観測に初めて成功した。その緩和時間は骨格や環の分子構造により変化することから、環動高分子の各成分の分子設計によってマクロな材料の力学応答が制御できることを示した。さらに、環状分子のエントロピー弾性という新規概念を提唱し、実際に環動高分子材料の特異な物性が鎖と環のエントロピーの競合でうまく記述できることを示した。

研究成果の概要(英文)：We investigated the dynamics of slide-ring materials with movable cross-links, focusing on the correlation between the ability of molecular sliding and the macroscopic mechanical properties. We established a versatile synthesis of polyrotaxanes, which are the precursors of slide-ring materials, to diversify the molecular structures of the backbone polymers and ring components. We revealed that the materials generally exhibit a peculiar viscoelastic relaxation attributed to the chain sliding through the cross-links. The relaxation time is strongly dependent on the molecular structures of backbones and rings, indicating that the macroscopic mechanical response can be controlled by the design of polyrotaxanes that affects the slidability. In addition, we proposed a novel concept of entropic elasticity generated by sliding rings to explain various peculiar properties of slide-ring materials successfully.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：高分子 超分子 力学物性 エントロピー 力学物性 動的物性 架橋

### 1. 研究開始当初の背景

我々の研究室で開発された環動高分子材料は、超分子構造の一種であるポリロタキサンを架橋することで得られる全く新しい高分子ネットワークである。一般に、化学的に架橋された高分子材料では、架橋に伴う不均一性の増大のために、外部からの張力が最も短い高分子鎖に集中し、高分子の潜在強度を十分に活かすことなく破断することが多い。これに対して、架橋点が自由に動く環動高分子材料では、線状高分子が架橋点を自由に通り抜けることができるため、高分子鎖の張力が均等になるような平衡位置に架橋点が移動し、高分子材料全体の構造および応力の不均一性を分散することが可能である。サイズが 1 nm 程度の架橋点の機能が材料全体の物性に劇的な変化をもたらすことから、環動高分子材料特有のこのような現象を「滑車効果」と名付けた。

当該研究期間以前までの我々の研究で、ナノスケールの架橋点が自由に動ける場合と完全に固定した場合では、静的な力学特性を初めとして様々な物性が極端に異なることを報告してきた。しかし、その中間的な状態、すなわち架橋点がある特定の速さで運動できる場合に、どのような動的物性あるいは新規現象が現れるのかについてはまったく未知の状況であり、ナノスケールの架橋点の運動性とマクロな動的物性の相関が実験・理論の両面で未だに明らかになっていなかった。また、環動高分子材料の最大の特徴は上記の滑車効果であると考えられるが、滑車効果だけでは全く説明できない様々な物性が確認されていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、主鎖(軸高分子)の異なる様々な環動高分子材料を作製して環状分子の運動性を系統的に変化させながら、ナノスケールの環動性とマクロな物性の相関に焦点を当てて集中的に研究することにより、環動性を制御した新規高分子材料の創成と、環動性に基づく物性の探索とその機構解明を通じ、架橋点の運動性という新規概念に基づいた高分子科学分野の新しい学理の構築とその応用を目指した。

### 3. 研究の方法

まず、主鎖(軸高分子)の異なる様々な環動高分子材料を作製することで、分子レベルで環状分子の運動性(環状分子が高分子上を運動する速度、すなわち環動性)を系統的に変化させた。次に、これらの環動性の異なる高分子材料の力学特性を、二軸伸長測定や動的粘弾性測定によって系統的に調べた。また中性子小角散乱法や中性子スピネコー法を用いることで、ナノスケールにおける環状分子の空間分布およびダイナミクスを観察し、マクロな力学物性との相関を検証した。また、理論モデルやシミュレーションなどを

用いて、実験結果の分子論的な解釈を行った。さらに、伸長、圧縮、ずり応力などの外力の大きさや印加速度と環状分子の運動速度には強い相関があると考えられたため、環動ゲル(溶媒で膨潤した環動高分子材料)の変形下での溶媒の透過特性についても化学ゲルとの比較を行い、環動性が生み出す、従来の高分子材料にはない新機能の探索も行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 中性子散乱法によるポリロタキサンの分子構造およびダイナミクス評価

$\alpha$ -シクロデキストリン( $\alpha$ -CD)とポリエチレングリコール(PEG)から構成されるポリロタキサンの、ジメチルスルホキシド(DMSO)中における静的な構造を中性子小角散乱法によって調べた。コントラスト変調小角中性子散乱法を用いることで、PEGの形態、 $\alpha$ -CDのPEG上での凝集分散状態、PEGと $\alpha$ -CDとの相互相関をそれぞれ分離して調べることができる(図1)。まず、PEGと $\alpha$ -CDの相互相関から、ポリロタキサン中の $\alpha$ -CDとPEGはトポロジカルに結合していることが確認された。また、ポリロタキサン中のPEGは、 $\alpha$ -CDに包接されていない場合に比べてより剛直な形態をとっていることが分かった。さらに、 $\alpha$ -CDの空間分布を解析したところ、ポリロタキサン中の $\alpha$ -CDはPEG上で凝集することなくランダムに分散していることが明らかになった。このことは、ポリロタキサン中の $\alpha$ -CDが軸高分子上で任意の配置をとることが可能であり、一次元の配置エントロピーを有していることを明確に示している。

また、同じく $\alpha$ -CDとPEGからなるポリロタキサンのDMSO中における分子ダイナミクスを中性子スピネコー法によって観察した。中性子スピネコー法はnm・nsの時間分解能を有する分光法であり、環状分子の運動や高分子のセグメント運動を直接観察することができる。また、中性子スピネコー法にコントラスト変調法を適用することで、ポリロタキサン中の線状高分子のセグメントダイナミクスと環状分子の運動を分離して観察することが可能となる(図1)。試料として、 $\alpha$ -CDあるいはPEGを部分重水素化することで散乱コントラストの異なる3種類のポリロタキサンを合成した。各ポリロタキサンの重DMSO溶液の中間散乱関数

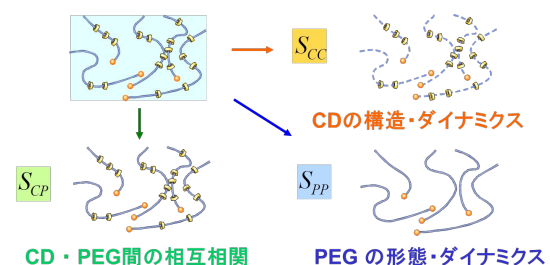


図1. ポリロタキサン溶液のコントラスト変調中性子散乱。

$S(Q,t)$ を測定した結果、PEG セグメントの運動を表す  $S_{pp}(Q,t)$ と CD の運動を表す  $S_{CC}(Q,t)$  は観察した時間領域 ( $0 < t < 30$  ns) においてほぼ一致しており、PEG と CD の相対運動であるスライド運動は PEG のセグメント運動よりも十分遅いことが明らかとなった。

## (2) 多様な骨格や環状成分を有する環動高分子材料の合成

これまでの環動高分子材料に関する研究は、骨格（軸高分子）がポリエチレングリコール(PEG) 環状分子が  $\alpha$ -CD から成るほぼ単一の構造を持つポリロタキサンを前駆体としていたが、環動性を制御するためには、多様な骨格や環状分子から成るポリロタキサンの合成が必要となる。本研究では、環状分子を末端封鎖に用いる新たな合成戦略を立て、図 2 に示す単一の合成法によって、3種類の異なる骨格を有するポリロタキサンの合成に成功した。中でも、ポリブタジエン骨格のポリロタキサン(B-PR)はこの方法で初めて合成され、その架橋体である環動高分子材料の研究によって、後述のスライディング転移が発見された。また、この合成法はかなり広範囲な骨格高分子に対して有効であることが次第に明らかとなり、これまで合成が非常に困難であった  $\gamma$ -CD を有するポリロタキサンや、ブロックコポリマーを骨格とする誘導体の合成にブレークスルーを起こした。

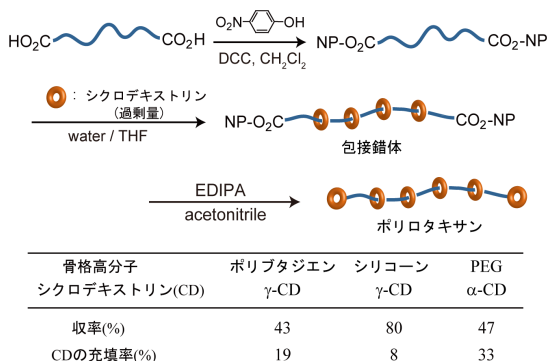


図 2. 様々な骨格や環から成るポリロタキサンの高汎用合成スキーム。

この合成法で得られた B-PR からは、さらに多様な誘導体へと変換が可能である。骨格に炭素-炭素二重結合を有するため、ポリロタキサン構造を維持したまま付加反応ができれば、さらなる骨格の多様化が可能になる(図 3)。実際に B-PR の骨格の臭素化について系統的な実験を行ったところ、ポリロタキサン構造を完全に維持したまま、精度よく臭素度が制御できることが明らかとなった。また、水素付加についても同様に実験を行ったが、臭素化反応とは異なり、均一系での反応ではほとんど水素化されず、界面活性剤存在下で不均一反応を行うことで、30~90%の水素化度を持つ一連の誘導体の合成に成功した。また、水素化 B-PR の結晶構造解析より、

低水素化体では CD による強固なカラム構造を形成しているのに対し、水素化度の増加とともに骨格が結晶化するために、CD のカラム構造が崩壊することが明らかとなった。これらの骨格修飾法に関する一連の研究により、軸となる高分子の包接の後で末端封鎖を必要とする従来の合成法に比べ、ポリロタキサンの骨格構造が格段に多様化した。

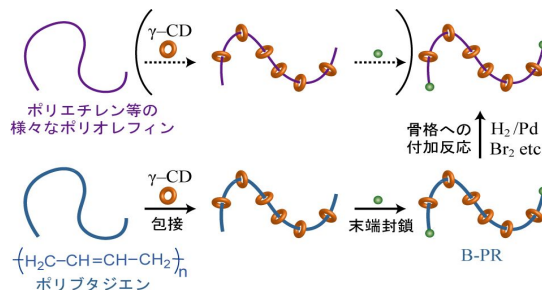


図 3. 骨格修飾法によるポリロタキサン骨格の多様化。シクロデキストリンとの包接や末端封鎖ができない高分子を骨格とするポリロタキサンも合成できる。

## (3) スライディング転移の発見と粘弾性測定による環動性の評価と制御

前述の新規ポリロタキサン B-PR を架橋することで、ポリブタジエン骨格の環動ゲルを得ることに成功し、その粘弾性測定から、これまでに知られていなかった緩和現象が見つかった。すなわち、化学架橋された高分子材料では、弾性率の高いガラス状態と低いゴム状態の二状態が知られているが、環動ゲルにはゴム状態よりもさらに弾性率が低い別の状態が存在する。この粘弾性緩和について、架橋密度依存性を詳細に調べたところ、図 4 に示すように緩和が架橋密度とともに速くなり、その緩和時間が架橋点間の分子量の三乗に比例していることが明らかとなった。この粘弾性緩和と、架橋点間分子量との相関は、B-PR ゲルだけでなく、その他の骨格やサイズの異なる CD を有する環動ゲルにおいても同様に確認され、環動ゲル全般に観測される普遍的な現象であることが明らかになった。

一般に、絡み合い高分子の流動域では、最長緩和時間が高分子鎖全体の分子量のほぼ

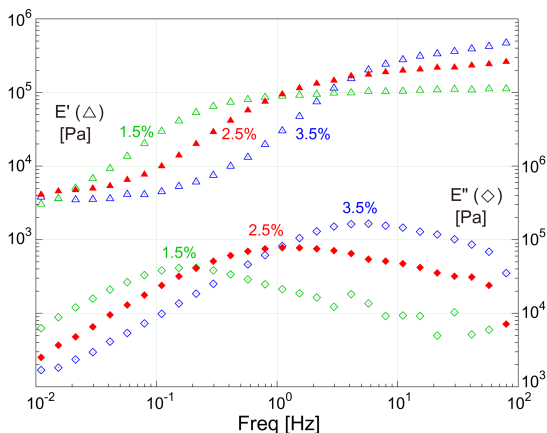


図 4. 架橋剤濃度の異なる B-PR 由来環動ゲルの粘弾性緩和現象。

三乗に比例することがよく知られている。これはレプテーションモードと呼ばれ、絡み合った高分子が隣接する高分子鎖を避けて、自身の軸方向に選択的に拡散することで説明されている。一方、環動ゲルでは末端封鎖のため高分子鎖全体の流動は起こらないが、架橋点付近では骨格高分子鎖が環状の架橋点内をスライドしながら移動していると考えられる。その際、高分子鎖は架橋点によって一次元的な拡散のみが許されていることになる。よって環動ゲルで観測されたこの新しい緩和は、高分子鎖がスライドによって架橋点間距離程度を拡散することで起きる、高分子鎖の配向異方性の緩和すなわち滑車効果を反映していると考えられる。スライドのダイナミクスを反映した緩和現象であることから、我々は「スライディング緩和」と名付けた。

これらの研究成果から、ポリロタキサンの分子設計で環動性を制御できれば、結果として粘弾性の緩和時間が制御できることが予測される。そこで、新しく開発された上記の合成法を用いて、環状分子のサイズのみが異なる二種類の PEG 骨格ポリロタキサンを合成し、その架橋体である環動ゲルの粘弾性測定からその環動性を評価した。その結果、図 5 に示すように、それぞれの環動ゲルにおいて共通に、緩和時間は架橋点間分子量の三乗に比例しているが、その緩和時間の比較から、環サイズが大きい環動ゲルの方が緩和時間が数倍大きいことが明らかとなった。この結果は、環サイズが大きい方が、高分子鎖のスライドが遅く、環動性が低いことを意味している。環状分子の包接空間が大きくなることによって、骨格高分子だけでなく溶媒分子も包接できるようになり、結果として環状分子と骨格との間の分子間摩擦が増加したと考えられる。実際に  $\gamma$ -CD は PEG 鎖を二本同時に包接できるほど大きな包接空間を持つことが実験的にも知られており、PEG 鎖と溶媒である DMSO が  $\gamma$ -CD 内に同時に包接することは、分子力場計算からも明らかである。

これらの研究により、環動高分子材料を形成する環状分子や骨格高分子のミクロな分

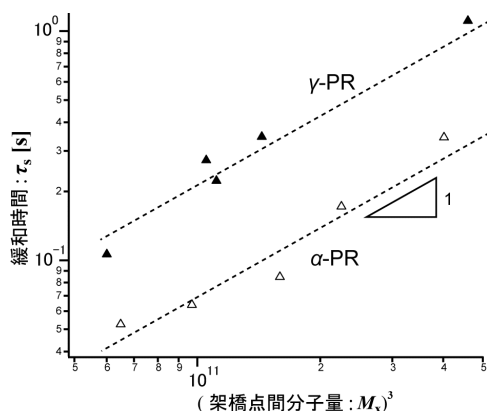


図 5. 異なる環サイズの環動ゲルにおける粘弾性緩和時間の架橋点間分子量依存性。 $\gamma$ -PR は  $\alpha$ -PR より大きな CD から成る。

子構造の違いが環動性に影響を及ぼし、その影響がマクロな材料の力学応答である粘弾性にまで現れていることを実証することができた。より系統的に分子構造からの粘弾性制御を実現するために、上述の骨格修飾法と組み合わせた研究を現在も継続している。

#### (4) 環状分子のエントロピー弾性

前述のスライディング転移で観測された、環動高分子材料特有の平衡状態を「スライディング状態」と我々は命名したが、その弾性の起源に迫るために、理論と実験の両面から研究を行った。スライディング転移が示すように、ゴム状態の弾性の起源となる高分子鎖の配向異方性は、スライディング状態ですでに緩和している。しかし、鎖のスライドと引き換えに、架橋点間にある未架橋の環状分子の分布は不均一になる。こうして環状分子のエントロピーが減少し、新たなエントロピー弾性を生み出すと考えることができる。この仮説に基づき、環のエントロピーを導入した新しい理論を構築したところ、これまで説明できなかった、環動高分子材料に特有のいくつかの力学物性を定性的に説明できるようになった。力学物性以外にも、環動ゲルが化学ゲルに比べて体積相転移を起こしにくい実験事実を、環のエントロピーを導入することで定性的に再現することにも成功した。

また、環動ゲルにおける弾性率の架橋密度依存性も調査した。架橋密度は粘弾性測定で観測されるゴム状態の弾性率から見積もった。その結果、図 6 に示すように、平衡弾性率は既存の化学架橋体に比べて、著しく低い架橋密度依存性を示した。化学架橋体の弾性率は、架橋密度に比例することが知られているが、この比例関係は化学架橋体の弾性の起源が高分子鎖のエントロピーであることを示している。よって化学ゲルとは著しく異なる環動ゲルの結果は、環動ゲルでは高分子鎖のエントロピー弾性が支配的ではないことを明確に示している。

さらに、環動ゲルの圧縮における応力 - 歪み測定を行ったところ、ある一定の歪みに達すると応力が急激に立ち上がり、その後一定の傾きを示す直線領域が観測された。その直

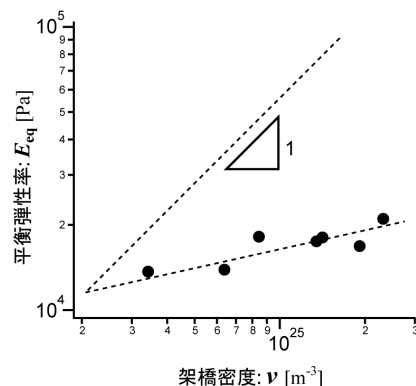


図 6. PEG 骨格の環動ゲルにおける平衡弾性率の架橋密度依存性。

線の傾きから得られた弾性率は、粘弾性測定で観測された環動ゲルのゴム状態の弾性率とほぼ一致した。この結果は、低歪領域では環動ゲル特有の環のエントロピー弾性が見られるのに対して、高歪領域ではスライドが起こる代わりに高分子鎖が変形するため、ゴム弾性を示すようになったと解釈することができる。つまり、環動ゲルの力学物性は、高分子鎖と環状分子のそれぞれのエントロピー弾性の競合の結果であり、既存の架橋材料は全く異なる材料設計が可能であることが明らかになった。今後の環動ゲルの研究においては、環のエントロピーを制御するために、前駆体であるポリロタキサンの環状分子の密度を制御することが、分子設計上きわめて重要な課題になると予想される。

#### (5) 2軸伸長測定

架橋した環動ゲルの滑車効果が、ゲルの力学特性に及ぼす影響を詳しく検証するために、二方向に独立なひずみを加え各方向の応力を測定する二軸伸長測定を行った。特に、一方向を初期長のまま固定し他の一方向を伸長する一軸拘束二軸伸長変形において、伸長方向と拘束方向の応力比に滑車効果の特徴が顕著に現れることを見いだした。すなわち、架橋点が網目上に固定された化学ゲルに比べると、環動ゲルの応力比は著しく小さく、環動ゲルではある方向のひずみが他方向の応力にほとんど影響を及ぼさない。これは、外力に応じて網目の形態エントロピーを最大化できる滑車効果に起因している。また、様々なひずみ状態の応力-ひずみ関係を記述するひずみエネルギー関数について考察し、環動ゲルでは異なる軸間のひずみの交叉項が陽として含まれないことが明らかになった。化学ゲルのひずみエネルギー関数には網目構造の不均一性に関係なく、ひずみの交叉項が陽として含まれることが知られており、環動ゲル特有のひずみエネルギー関数の異常性が明確になった。交叉効果を含まないNeo-Hookeanモデルに網目鎖の伸びきり効果のみを導入した単純なGent modelによって環動ゲルの大変形挙動の全容が記述できることを示した。

#### (6) 環動ゲルの伸長誘起膨潤

ゲルを溶媒中で一軸伸長すると、高分子の形態に異方性が生じてエントロピーが減少するので、異方性を緩和するために伸長と垂直方向にゲルが膨潤するという伸長誘起膨潤が知られている。伸長誘起膨潤におけるポアソン比は化学ゲルでは伸長率にほとんど依存せず一定であるのに対し、環動ゲルでは低伸長領域で伸長率に強く依存し、高伸長率で一定になるという異常な挙動がみられた。この結果は、環動ゲルでは架橋点が動くことにより、伸長による形態異方性が伸長直後に緩和するため、伸長誘起膨潤が著しく抑制されたためと結論された。さらに、環動ゲ

ルにおいても架橋密度が過剰になると滑車効果が妨げられ化学ゲルと同様の伸長誘起膨潤が起こること、および網目鎖長が長くなるとポアソン比が一定となる伸長率が大きくなること、など分子構造因子の影響についても明らかになった。これらの研究結果は、架橋点の可動性がマクロな膨潤現象にも顕著に現れることを明確に示している。

#### (7) 圧力下における溶媒透過特性

環動ゲルの圧力下における溶媒透過特性を測定し、流速と圧力の関係に著しい非線形特性を見いだした。化学ゲルでは、流速は圧力に単純に比例するのに対して、環動ゲルではある閾値で別の比例関係に転移する現象がみられ、しかもその閾値が架橋密度によって大きく変化した。このような非線形特性は、環動ゲル中の環状分子の化学修飾の有無および溶媒の種類によらず観察され、架橋点の可動性に由来する現象であることが確認された。観察された流速の圧力に対する非線形性は、圧力により環動ゲルの網目構造が均一状態から不均一状態に転移し、流路のサイズが極端に変化するためと推測されている。

#### 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40件)(全て査読あり)

1. Kazuaki Kato, Tomoya Ise, Kohzo Ito. Crystal structure transition of polyrotaxanes attributable to competing rings and backbone induced by in situ modification of the backbone. *Polymer* **2014**, 55, 1514. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.01.044.
2. Kazuaki Kato, Takaaki Yasuda, Kohzo Ito. Viscoelastic properties of slide-ring gels reflecting sliding dynamics of partial chains and entropy of ring components. *Macromolecules* **2013**, 46, 310. DOI: 10.1021/ma3021135.
3. Kohzo Ito. Novel entropic elasticity of polymeric materials: why is slide-ring gel so soft? *Polym. J.* **2012**, 44, 38. DOI: 10.1038/pj.2011.85.
4. Koichi Mayumi, Masahiko Tezuka, Kohzo Ito et al. Mechanics of slide-ring gels: novel entropic elasticity of a topological network formed by ring and string. *Soft Matter* **2012**, 8, 8179. DOI: 10.1039/c2sm25508a.
5. Kenji Urayama, Masatoshi Kidowaki, Kohzo Ito et al. Peculiar nonlinear elasticity of polyrotaxane gels with movable cross-links revealed by multiaxial stretching. *Macromolecules* **2011**, 44, 8661. DOI: 10.1021/ma201530z.
6. Kazuaki Kato and Kohzo Ito. Dynamic transition between rubber and sliding states attributed to slidable cross-links. *Soft Matter* **2011**, 7, 8737. DOI: 10.1039/c1sm06212c.

7. Kazuaki Kato, Hiroshi Komatsu, Kohzo Ito. A versatile synthesis of diverse polyrotaxanes with a dual role of cyclodextrin as both the cyclic and capping components. *Macromolecules* **2010**, 43, 8799. DOI: 10.1021/ma101811n.
8. Koichi Mayumi, Kohzo Ito, Structure and dynamics of polyrotaxane and slide-ring materials, *Polymer* **2010**, 51, 959.
9. Kenji Urayama, Masatoshi Kidowaki, Kohzo Ito et al. Anomaly in stretching-induced swelling of slide-ring gels with movable cross-links. *Macromolecules* **2009**, 42, 8485. DOI: 10.1021/ma901661d.
10. Koichi Mayumi, Hideaki Yokoyama, Kohzo Ito et al. Mechanically interlocked structure of polyrotaxane investigated by contrast variation small-angle neutron scattering, *Macromolecules* **2009**, 42, 6327.

〔学会発表〕(計 277 件)

1. 伊藤耕三, Topological gel and slide-ring materials. East Asia Symposium on Polymers for Advanced Technology (招待講演) 2013年10月31日, Vladivostok, Russia.
2. 伊藤耕三. Slide-ring materials using polyrotaxane: supramolecular network with the entropy of rings. *RSC Macrocyclic and Supramolecular Meeting* (招待講演) 2012年12月18日, Queen Mary University of London, UK.
3. 伊藤耕三, 環動高分子を用いた自己修復性コーティングとその実用化、*日本化学会東北支部特別講演* (招待講演) 2012年9月15日、秋田大学、秋田。
4. 伊藤耕三, New entropic elasticity of supramolecular network: *slide-ring materials*. *3rd International Symposium on Network Polymers* (招待講演) 2011年9月13日, ホテル日航豊橋、愛知。
5. 伊藤耕三, 環動高分子のスライディングモード、*第11回リングチューブ超分子研究会シンポジウム* (招待講演) 2011年3月11日、東京工業大学、東京。
6. 浦山健治. Mechanical and osmotic properties of slide-ring gels with movable cross-links. *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies* (招待講演) 2010年12月17日, Honolulu, USA.
7. 伊藤耕三, 環動高分子の物性と実用化、*第59回高分子討論会* (招待講演) 2010年9月15日、北海道大学、北海道。
8. 浦山健治. Anomaly in stretching-driven swelling of slide-ring gels with movable cross-links. *International Symposium on Polymer Physics* (招待講演) 2010年6月8日, Ji-nan, China.

〔図書〕(計 6 件)

1. Kazuaki Kato, Kohzo Ito. “Synthesis and properties of slide-ring gels” in *Polymeric and Self Assembled Hydrogels: From Fundamental Understanding to Applications*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge UK, 2013, p72-92.
2. Kazuaki Kato, Kohzo Ito. “Slide-ring materials using polyrotaxane” in *Supramolecular Polymer Chemistry*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012, p205-229.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 3 件)

名称: 新規ポリロタキサン及びその製造方法  
 発明者: 伊藤耕三、加藤和明、井上勝成、工藤成史  
 権利者: 東京大学、アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社  
 種類: 特願  
 番号: 2012-256437  
 出願年月日: 2012年11月22日  
 国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等  
<http://www.molle.k.u-tokyo.ac.jp/research/index.html>

6. 研究組織

- (1)研究代表者  
伊藤 耕三 (KOHZO ITO)  
 東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授 研究者番号: 00232439
- (2)研究分担者  
浦山 健治 (KENJI URAYAMA)  
 京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授 研究者番号: 20263147
- (3)研究分担者  
横山 英明 (HIDEAKI YOKOYAMA)  
 東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授 研究者番号: 80358316
- (4)研究分担者  
酒井 康博 (YASUHIRO SAKAI)  
 東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教 研究者番号: 30401235
- (5)研究分担者  
木戸脇 匡俊 (MASATOSHI KIDOWAKI)  
 芝浦工業大学・工学部・准教授  
 研究者番号: 80401230  
 (平成21年4月以降は連携研究者)
- (6)連携研究者  
下村 武史 (TAKESHI SHIMOMURA)  
 東京農工大学・工学研究科・教授  
 研究者番号: 40292768