

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350067

研究課題名（和文）触媒移動型縮合重合による π 共役系高分子共重合体の精密合成研究課題名（英文）Precision synthesis of π -conjugated copolymers by catalyst-transfer condensation polymerization

研究代表者

横澤 勉 (YOKOZAWA TSUTOMU)

神奈川大学・工学部・教授

研究者番号：80182690

研究成果の概要（和文）： π 共役系高分子は、電界効果型有機トランジスタ、有機 EL 材料、太陽電池へ応用する研究が活発に行われている。本研究では数種の芳香族モノマーをリビング重合と同様に連鎖重合させて、分子量分布の狭い π 共役系高分子のブロック共重合体および交互共重合体を末端構造と分子量を制御して合成する手法を確立し、新しい有機エレクトロニクス材料を開発することを目的とした。その結果、ドナー性 π 共役系高分子から成るブロック共重合体の合成、およびアクセプター性 π 共役系高分子の分子量制御法が開発できた。

研究成果の概要（英文）： π -Conjugated polymers have received much attention because of their application in electronic devices such as thin film transistors, organic light-emitting diodes, and photovoltaic cells. In this research, we investigated chain-growth condensation polymerization of aromatic monomers to yield π -conjugated block copolymers and alternating copolymers with controlled molecular weight, narrow molecular distribution, and defined polymer end groups, which will serve as new organic electrical materials. We synthesized block copolymers consisting of different donor π -conjugated polymers, and developed synthetic method for acceptor π -conjugated polymers with defined molecular weight.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2010年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2011年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：高分子合成化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子合成化学、有機導体、 π 共役系高分子、リビング重合、ブロック共重合体

1. 研究開始当初の背景

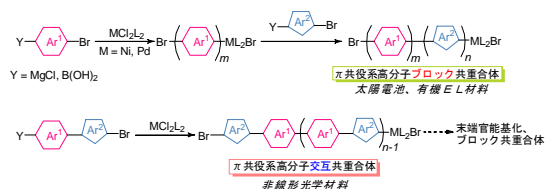
π 共役系高分子は酸化や還元といった p 型あるいは n 型ドーピングを施すことによって半導体から金属に匹敵する導電性を示すことからそれらの電氣的・光学的性質を活かしてコンデンサー、光電変換材料（太陽電池）、有機 EL 材料、電界効果型有機トランジ

スタ（FET）へ応用する研究が活発に行われている。その中でも応用研究の盛んな芳香環を持つ π 共役系高分子は酸化重合や有機金属試薬を用いた芳香族化合物の縮合重合によって作られるので生成高分子の分子量の制御や末端官能基の定量的導入は困難とされてきた。しかし、研究代表者ら

(*Macromolecules*, **2004**, *37*, 1169) と McCullough ら (*Macromolecules*, **2004**, *37*, 3526) がほぼ同時期に末端構造の明確なポリ(ヘキシルチオフェン)がリビング重合と同等な連鎖重合によって分子量を制御して合成できることを報告した。さらに研究代表者らはこの重合は金属触媒が高分子末端へと分子内移動することによって連鎖重合が進行していることを明らかにし (*J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17542)、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリピロールの π 共役高分子もこの触媒移動型縮合重合で精密に合成できることを見出した (*J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16012; *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7236; *Macromolecules*, **2008**, *41*, 7271)。ポリチオフェンの精密合成法を報告した後には、アルキル側鎖の異なるポリチオフェンブロック共重合体、ポリチオフェンと汎用ポリマーとのブロック共重合体、ポリチオフェンとデンドロンとのブロック共重合体などの合成が他の研究者によって数多く報告されたが、異なる π 共役系高分子のブロック共重合体や交互共重合体を触媒移動型縮合重合によって精密に合成することは研究代表者らの2つの予備的な実験 (*Chem. Lett.*, **2008**, *37*, 1022; *Macromolecules*, **2008**, *41*, 7271) 以外まったく行われていない。

2. 研究の目的

π 共役系高分子のためのリビング重合ともいえるこの触媒移動型縮合重合は、ポリチオフェン以外の π 共役系高分子も合成できることを研究代表者らは明らかにしたので、次なる研究の発展段階としては1つの芳香族モノマーを重合後、第2の芳香族モノマーを加えてブロック共重合体を合成する手法と、異なる2つまたは3つの芳香環を結合したモノマーの触媒移動型縮合重合によって交互共重合体や三元配列制御共重合体を合成する手法を確立することと考える。これは合成手法の開発という重合化学における貢献だけではなく、最近目覚ましい発展をしている有機エレクトロニクスへ有力な材料を提供できる点で重要な研究課題である。



以下に研究期間内に行った具体的な検討事項を挙げる。

(1) **ドナー性 π 共役系高分子からなるブロック共重合体の合成** すでにポリチオフェンとポリフェニレンのブロック共重合体

(*Chem. Lett.*, **2008**, *37*, 1022) とポリチオフェンとポリピロールのブロック共重合体 (*Macromolecules*, **2008**, *41*, 7271) を熊田・玉尾カップリングを素反応とする Ni 触媒重合で合成している。このブロック共重合の一般性を高めるため他のドナー性モノマーの Ni 触媒共重合および鈴木・宮浦カップリングを素反応とする Pd 触媒共重合を検討する。

(2) **ドナー性 π 共役系高分子とアクセプター性 π 共役系高分子とのブロック共重合体の合成** アクセプター性 π 共役系高分子としてポリピリジン、ポリチアゾール、ポリベンゾチアジアゾールのようなアクセプター性 π 共役系高分子の触媒移動型縮合重合を確立する。そして(1)のドナー性 π 共役高分子とのブロック共重合体を合成する。

(3) **二芳香環モノマーの触媒移動型縮合重合** 最初にドナー・ドナー二芳香環モノマーの触媒移動重合を検討し、次にドナー・アクセプター二芳香環モノマーの重合を検討する。二芳香環がフルオレンのように固定化されたモノマーについても触媒移動重合を検討する。

(4) **三芳香環モノマーの触媒移動型縮合重合** ドナー三芳香環モノマーの重合を検討し、分子内触媒移動がどのくらいの距離まで可能か明らかにする。ドナー・アクセプター・ドナーからなる三芳香環モノマーの重合を検討し、発光材料の精密重合を行う。

3. 研究の方法

(1) **ドナー性 π 共役系高分子からなるブロック共重合体の合成** 鈴木・宮浦カップリングを素反応とする Pd 触媒重合でも触媒移動重合が進行して分子量分布の狭いポリフルオレンを得ているので (*J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7236)、Ni 触媒重合で得られたドナー性 π 共役系高分子も鈴木・宮浦カップリング重合で得られるか検討する。そしてブロック共重合を検討し、共重合の順番が生成共重合体の分子量分布や末端構造に影響するかを明らかにする。

(2) **アクセプター性 π 共役系高分子の精密合成法の開発** Ni 触媒の配位子や添加物を工夫することによってアクセプター性芳香族モノマーでも触媒移動型縮合重合が進行すると期待される。また、鈴木・宮浦カップリング重合では弱いドナー性ポリフルオレンを分子量分布狭く得ているので (*J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7236)、Pd 触媒による重合も検討する。目標とするアクセプター性 π 共役系高分子はポリピリジン、ポリチアゾール、ポリキノキサリン、ポリベンゾチアジアゾールである。

(3) **ドナー性二芳香環モノマーの触媒移動型縮合重合による交互共重合体の合成**

触媒が分子内移動しやすいドナー性芳香環を連結したモノマーについて重合を検討する。2つの芳香環が異なるものであれば生成ポリマーは交互共重合体となる。 π 平面性が保たれていれば、この共重合体はそれぞれのホモポリマーの π ドナー性の中間の性質をもつと考えられ、有機エレクトロニクスや光学材料において必要とされる HOMO レベルを種々の交互共重合体によってファインチューニングすることができる。重合化学および有機金属化学の観点からも金属触媒が芳香環1つだけではなく、2つまで移動できることを明らかにするのは意義深い。

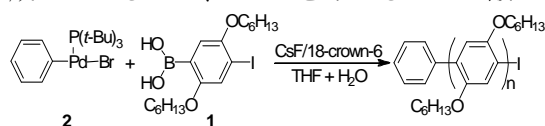
(4) ドナー性 π 共役系高分子とアクセプター性 π 共役系高分子とのブロック共重合体の合成 本研究で得られるようになったアクセプター性 π 共役系高分子と種々のドナー性 π 共役系高分子とのブロック共重合体を合成する。得られたブロック共重合体が太陽電池や有機EL材料に応用できるようにドナー部位とアクセプター部位をそれぞれ相分離させることも検討する。

(5) ドナー・アクセプター二芳香環モノマーの触媒移動型縮合重合による交互共重合体の合成 アクセプター性芳香環モノマーの重合では π 電子の金属触媒への配位が弱いために制御された重合が難しいと予想される。しかし、ドナー・アクセプターの二芳香環からなるモノマーであれば、カップリング反応後に生成した0価の金属触媒は配位能の高いドナー芳香環に分子内移動して望む制御された重合が進行すると期待される。これらのポリマーは分子量や末端官能基を制御できるので3次の非線形光学材料や低バンドギャップ太陽電池としての分子量依存性や分子量分布の影響を明らかにする。また末端官能基を利用して汎用ポリマーや他の π 共役系高分子とのブロック共重合体の合成も検討する。

4. 研究成果

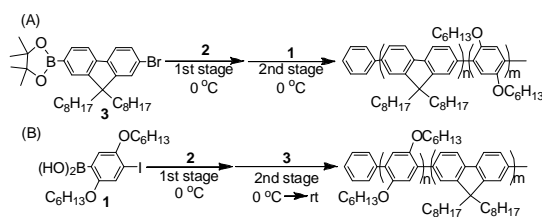
(1) ドナー性 π 共役系高分子からなるブロック共重合体の合成 Ni 触媒を用いた Grignard 型モノマーの熊田-玉尾カップリング重合は連鎖重合が進行して分子量と分子量分布が制御されたポリ(*p*-フェニレン) (PPP) が生成することを既に明らかにしている。そこで Pd 触媒を用いた鈴木-宮浦カップリング重合による PPP の合成およびポリフルオレンとのブロック共重合体の合成を検討した。

Pd 触媒移動型鈴木-宮浦カップリング重合によって制御されたポリフルオレンを合成しているため、PPP を与えるボロン酸モ

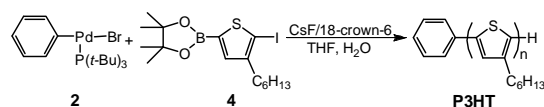


ノマー 1 の重合を 2 mol % の開始剤 2 存在下、同一条件で行ったが、分子量分布の広い PPP が生成した ($M_n = 17900$, $M_w/M_n = 1.79$)。そのため塩基および反応温度を検討した結果、塩基として CsF を 18-crown-6 と一緒に用いて少量の水を含む THF 中、0 °C で重合を行うと分子量分布の狭い PPP が得られた ($M_n = 16100$, $M_w/M_n = 1.47$)。この条件における重合挙動を調べた結果、分子量は分子量分布が狭いままモノマーの転化率に比例して増加し、連鎖重合が進行していることが明らかになった。また、2 に対する 1 の仕込み比を増加させると分子量は直線的に増加した。しかし分子量分布は仕込み比が増加するにつれて若干広がった。

次に PPP とポリフルオレンとのブロック共重合体の合成を検討した。第 1 段階にフルオレンモノマー 3、第 2 段階に 1 を 0 °C で重合させると重合は円滑に進行し、狭い分子量分布のブロック共重合体を得られた ($M_n = 13000$, $M_w/M_n = 1.29$)。一方、逆の順番で重合を行うと第 2 段階において 3 の重合が停止した。そこで反応温度を室温にした結果、重合が再進行し、分子量分布の若干広いブロック共重合体を得られた ($M_n = 16900$, $M_w/M_n = 1.45$)。



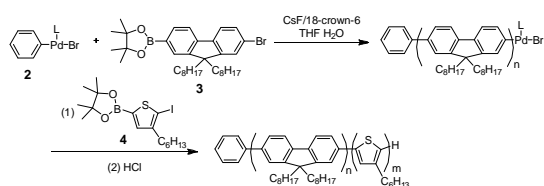
次にドナー高分子としてデバイスに最もよく用いられているポリチオフェン (P3HT) を鈴木-宮浦カップリング重合で制御して合成することを検討した。



ボロン酸ピナコールエステルモノマー 4 の重合は、一般的な鈴木-宮浦カップリング反応の条件 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Na_2CO_3) で検討されているが、ポリマー末端の脱ボロン化、脱ヨウ素化そして末端フェニル化などの副反応が起きると報告されている。そこで PPP の場合と同様に、塩基に CsF/18-crown-6、Pd 触媒開始剤に 2 を用いて 4 の重合を検討した。その結果、0 °C の重合で得られた P3HT の GPC 溶出曲線は単峰性を示し、時間の経過とともに高分子量側に移行した。また、MALDI-TOF 質量スペクトルでは Ph/H 末端のシグナルのみが確認できた。従って、重合は Pd 触媒が分子間移動を起こさずに分子

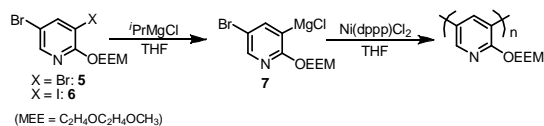
内移動して進行していると考えられる。次に、**2** に対する **4** の仕込み比 $[4]_0/[2]_0$ を変えて重合を行った。その結果、分子量は約 11000 まで $[4]_0/[2]_0$ に比例して増加した。しかし、高分子量体では分子量分布が広くなり、Ph/H 以外の末端も観測され、Pd 触媒の分子間移動が示唆された。

次に P3HT とポリフルオレンとのブロック共重合体の合成を検討した。塩基に CsF/18-crown-6、Pd 触媒開始剤に **2** (5 mol%) を用いて **3** の重合を行い、その後 **4** を添加した。その結果、GPC 溶出曲線は **4** の添加後、狭い分子量分布を維持したまま高分子量側に移行し、生成物は UV 照射下で白色に発光する事から目的とするブロック共重合体が合成されたと考えられる (ポリフルオレンは青色、P3HT はオレンジ色に発光)。



一方、同条件で先に **4** の重合を行い、その後 **3** を添加すると、GPC 溶出曲線はほとんど変化せず、また **3** が多く残存した。すなわち P3HT 末端から **3** はほとんど重合しない事がわかった。この結果は既に報告している触媒移動型連鎖縮合重合によるブロック共重合体の合成と同様に、第二モノマー **3** よりチオフェン環の Pd 錯体への配位能力が高いため、ポリチオフェンブロックから **3** の C-Br 末端へ触媒移動が起こらなかったためと考えられる。

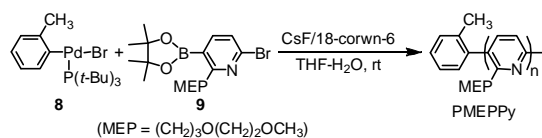
(2) アクセプター性 π 共役系高分子の精密合成法の開発 アクセプター性高分子であるポリピリジンは触媒移動型連鎖縮合重合が達成されていない。そこで、Ni 触媒を用いた Grignard 型モノマーの重合をジブプロモ前駆体 **5** および ブロモヨウ素前駆体 **6** の重合を検討した。



まずジブプロモ前駆体 **5** からの重合を検討したところ、生成物の GPC 溶出曲線は高分子量側にシャープなピークを示した。しかし、生成ポリマーの末端構造を MALDI-TOF MS により分析した結果、主に ⁱPr/Br 末端を有していた。これは **5** の Grignard 化率が 85 %

であるために系中に残存する ⁱPrMgCl がポリマー成長末端と反応していることを示している。そこで、Grignard 化率を向上させるためにブロモヨウ素前駆体 **6** を用いて重合を検討した。その結果、Grignard 化率は 100 %に達して定量的にモノマー **7** を調製することができたが、生成ポリマーの分子量は低く、分子量分布は広がった。また、生成ポリマーの末端は主に Br/Br を有していた。これは系中で **7** 同士の会合が起こり、ポリマーの成長末端と **7** との反応が抑制され、ポリマー同士の不均化が起きているためと考えた。そこで **7** の会合を抑制するために重合系中に塩化リチウムを添加して重合を検討した結果、分子量分布の狭いポリマーが得られた。また生成ポリマーの分子量は **7** の転化率に比例して増加し、分子量分布は常に狭かった。さらにポリマーは、Br/H 末端を有していたことから、本重合が触媒移動型連鎖縮合重合で進行していることを明らかにした。

次に鈴木-宮浦カップリング重合による



ポリピリジンの合成を検討した。開始剤として tolyl 基を持つ **8** を用いて **9** の重合を行った。

その結果、分子量分布の広いポリマーが得られ、逐次重合が進行していると示唆された ($M_n = 6000$, $M_w/M_n = 2.05$)。しかし、24 時間後の生成ポリマーの MALDI-TOF MS より tolyl/Br 末端 (●)、tolyl/H 末端 (○)、tolyl/tolyl 末端 (×) のポリマーが主に生成していることが分かり (図 1)、いずれも **8** 由来の tolyl 基が導入されていることから、一般的な逐次重合が起きているのではないことが示唆された。さらに重合途中の生成ポリマーでは、ポリマーが不均化して得られる tolyl/tolyl 末端ポリマーが 3 分後に主ピークとして見られた (図 1a)。また、時間の経過とともに主ピークは tolyl/tolyl 末端から tolyl/Br 末端になり、24 時間後には再び tolyl/tolyl 末端になった (図 1a-d)。この事から開始剤から連鎖重合が進行しているが、常に不均化が起きているために分子量分布が広がったと考えられる。この特異な不均化は Pd にピリジン環上の窒素の非共有電子対が配位して起こりやすくなっているためと推測される。

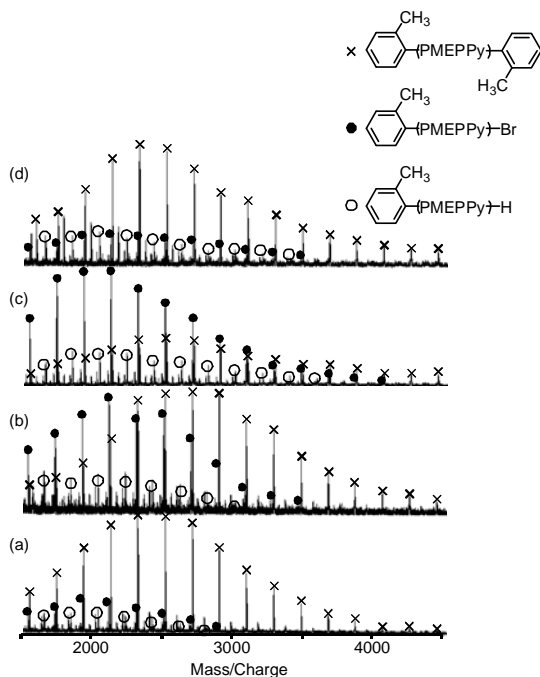


図 1. MALDI-TOF 質量分析スペクトル (a) 重合 3 分後、(b) 5 分後、(c) 15 分後、(d) 24 時間後。

(3) ドナー性二芳香環モノマーの触媒移動型縮合重合による交互共重合体の合成 検討する予定であったが、最近、他研究者によってチオフェンとフェニレンの二芳香環 Grignard モノマーの重合が Ni 触媒によって触媒移動型重合で進行し、分子量分布の狭いドナー性交互共重合体が得られることが報告された (C. W. Bielawski ら, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 2321)。

(4) ドナー性 π 共役系高分子とアクセプター性 π 共役系高分子とのブロック共重合体の合成 (2) で得られたアクセプター性 π 共役系高分子であるポリピリジンとドナー性 π 共役系高分子であるポリチオフェンとのブロック共重合体を Ni 触媒を用いる熊田-玉尾カップリング重合で検討したが、目的とするブロック共重合体は得られなかった。

(5) ドナー・アクセプター二芳香環モノマーの触媒移動型縮合重合による交互共重合体の合成 1 つのモノマーについて検討したが、分子量分布の広いポリマーしか得られていない。この重合について今後、詳細に検討する。また、どんなモノマーが触媒移動重合が可能であるかをモデル反応によって現在検討中である。国外では Kiriy と Huck らがフルオレン-ベンゾチアジアゾールモノマーの鈴木-宮浦カップリング重合 (*Macromolecules*, **2011**, *44*, 9057)、チオフェン-ナフタレンジイミド-チオフェン

モノマーの Ni 触媒重合 (*J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 19966) によってドナー・アクセプター交互共重合体を制御して合成している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- (1) T. Yokozawa, Y. Nanashima, Y. Ohta: Precision Synthesis of n-Type π -Conjugated Polymers in Catalyst-Transfer Condensation Polymerization; *ACS Macro Lett.*, in press. (査読有)
- (2) T. Yokozawa, Y. Nanashima, H. Kohno, R. Suzuki, M. Nojima, Y. Ohta: Catalyst-Transfer Condensation Polymerization for Precision Synthesis of π -Conjugated Polymers; *Pure Appl. Chem.*, in press. (有)
- (3) Y. Nanashima, R. Shibata, R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa: Investigation of Catalyst-Transfer Condensation Polymerization for the Synthesis of n-Type π -Conjugated Polymer, Poly(2-dioxaalkylpyridine-3,6-diyl); *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, in press. (有)
- (4) Y. Nanashima, A. Yokoyama, T. Yokozawa: Synthesis of Well-Defined Poly(2-alkoxy-pyridine-3,5-diyl) via Ni-Catalyst-Transfer Condensation Polymerization; *Macromolecules*, **45**, 2609-2613 (2012). (有)
- (5) Y. Nanashima, A. Yokoyama, T. Yokozawa: Synthesis of Novel Blue-Light-Emitting Polypyridine; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **50**, 1054-1061 (2012). (有)
- (6) T. Yokozawa, R. Suzuki, M. Nojima, Y. Ohta, A. Yokoyama: Precision Synthesis of Poly(3-hexylthiophene) from Catalyst-Transfer Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization; *Macromol. Rapid Commun.*, **32**, 801-806 (2011). (有)
- (7) T. Yokozawa, H. Kohno, Y. Ohta, A. Yokoyama: Catalyst-Transfer Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization for Precision Synthesis of Poly(p-phenylene), *Macromolecules*, **43**, 7095-7100 (2010). (有)
- (8) T. Yokozawa, A. Yokoyama: Chain-Growth Condensation Polymerization for the Synthesis of Well-Defined Condensation Polymers and π -Conjugated Polymers; *Chem. Rev.*, **109**, 5595-5619 (2009). (有)

[学会発表] (計 11 件)

- (1) 七島 祐, 横山明弘, 横澤 勉, 「Grignard型ピリジンモノマーの重合を制御する因子」, 第 60 回高分子討論会, 高分子学会予稿集, 60 (2), 2778 (岡山

- 大学, 2011年9月30日).
- (2) 七島 祐, 横山明弘, 横澤 勉, 「様々なピリジンモノマーの触媒移動型連鎖重合の検討」, 第60回高分子学会年次大会, 高分子学会予稿集, 60 (1), 240 (大阪国際会議場, 2011年5月25日).
 - (3) Y. Nanashima, A. Yokoyama, T. Yokozawa, “Synthesis of Novel Polypyridine Bearing Blue Light-Emitting Properties”, 2010 International Chemical Pacific Basis Societies (Pacifichem 2010), December 18, 2010 (Honolulu Convention Center).
 - (4) R. Shibata, Y. Nanashima, A. Yokoyama, T. Yokozawa, “Study of Catalyst-Transfer Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization for the Synthesis of Polypyridine”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basis Societies (Pacifichem 2010), December 18, 2010 (Honolulu Convention Center).
 - (5) 柴田怜奈, 七島 祐, 横山明弘, 横澤 勉, 「ポリピリジン合成における触媒移動型鈴木-宮浦カップリング重合の挙動」, 第59回高分子討論会, 高分子学会予稿集, 59 (2), 2662 (北海道大学, 2010年9月17日).
 - (6) 七島 祐, 横山明弘, 横澤 勉, 「側鎖にアルコキシ基を有するポリ(ピリジン-2,5-ジイル)の合成とその性質」, 第59回高分子討論会, 高分子学会予稿集, 59 (2), 2568 (北海道大学, 2010年9月15日).
 - (7) 柴田怜那, 横山明弘, 横澤 勉, 「ポリピリジン合成における鈴木-宮浦カップリング重合の連鎖重合性」, 第59回高分子学会年次大会, 高分子学会予稿集, 59 (1), 221 (パシフィコ横浜, 2010年5月27日).
 - (8) 鈴木良典, 横山明弘, 横澤 勉, 「鈴木-宮浦カップリング重合による制御されたポリチオフェンの合成」, 第59回高分子学会年次大会, 高分子学会予稿集, 59 (1), 428 (パシフィコ横浜, 2010年5月26日).
 - (9) 七島 祐, 横山明弘, 横澤 勉, 「青色発光特性を有する新規ポリピリジンの合成」, 日本化学会第90春季年会, 1G4-41 (近畿大学, 2010年3月26日).
 - (10) Y. Nanashima, A. Yokoyama, T. Yokozawa, “Catalyst-Transfer Polymerization for the Synthesis of Poly(2-alkoxyridine-3,5-diyl) with Controlled Molecular Weight and Low Polydispersity”, Aquitaine Conference on Polymers, October 15, 2009 (Palais des Congrès in Arcachon).
 - (11) 七島 祐, 横山明弘, 横澤 勉, 「分子量分布が狭くかつ分子量制御されたポリ

ピリジンの合成」, 第58回高分子討論会, 高分子学会予稿集 58 (2), 1D-10 (熊本大学, 2009年9月16日).

[図書] (計1件)

- (1) T. Yokozawa: Catalyst-Transfer Condensation Polymerization for Precision Synthesis of π -Conjugated Polymers In *Conjugated Polymer Synthesis-Methods and Reactions*; Y. Chujo, Ed.; Wiley-VCH, p. 35-58 (2010).

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: ピリジン化合物
発明者: 横澤 勉, 田中健太
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2010-048906
出願年月日: 平成 22 年 3 月 5 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/~yokoza_walab/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横澤 勉 (YOKOZAWA TSUTOMU)

神奈川大学・工学部・教授

研究者番号: 80182690

(2) 研究分担者

横山 明弘 (YOKOYAMA AKIHIRO)

神奈川大学・工学部・准教授

研究者番号: 50343637

(3) 連携研究者

()

研究者番号: