

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：33924

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350123

研究課題名(和文) 新たに見出した高温相転移現象を利用した超高弾性率・超高強度ナイロン創成への挑戦

研究課題名(英文) Challenge for the Production of Ultra-high-modulus and high-strength Nylons by the Utilization of Newly-Discovered High-Temperature Phase Transition Phenomenon

研究代表者

田代 孝二 (Tashiro, Kohji)

豊田工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60171691

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：理論的に脂肪族ナイロンは分子鎖軸方向に300GPa(-150℃)～100GPa(25℃)、異方性の比較的少ない優れた力学物性を与える。しかし水素結合が分子鎖の動きを抑制し超延伸加工が不可能であった。申請者らは、ナイロンについて融点直下に新しい相転移を見出した。水素結合が切断され分子鎖は鎖軸方向に激しく運動し、超延伸が可能になるはずである。実際、ナイロン66、ナイロン1010について融点直下での延伸倍率は低温の2倍、ヤング率は約3倍に向上した。超高分子量試料を用い高温での熱的切断を防ぐことで超延伸ナイロン試料の開発に繋げることが出来るはずである。

研究成果の概要(英文)：Among many multi-purpose polymers, nylon is one of the most expectable polymers for development of ultra-high-modulus and ultra-high-strength materials. Theoretically predicted ultimate Young's modulus is about 300 GPa. However, the strong intermolecular hydrogen bonds inhibit the translational motion of molecular chains along the draw direction, and no successful result had been reported so far. We found out a new phase transition immediately below the melting point, where the intermolecular hydrogen bonds are almost broken and the molecular chains experience the drastic thermal motion. It might be possible to draw the nylon sample at a high draw ratio in the high-temperature phase transition region. In fact, for nylon 66 and nylon1010, the drawing ratio was increased 2 times higher than the low temperature drawing and the Young's modulus 3 times higher. Utilization of the sample with ultra-high molecular weight may lead to the successful production of ultra-drawn nylons.

研究分野：化学

キーワード：超高弾性率 超高強度 ナイロン 相転移 水素結合

1. 研究開始当初の背景

結晶性高分子の種々の性質の中で最も重要かつ有用な性質は力学物性である。重量を支えるテーブル、物を入れるケース、物を包む包装紙、服装のための繊維、これ皆、構造材料として高分子を利用している。そして2011年7月、ついに炭素繊維複合材料からジャンボジェット機が製造され、日本の空を飛んだ。自動車業界でも同じく高分子物質で覆われた電気自動車が目覚ましい勢いで開発されつつある。炭素繊維の場合、繊維軸方向のヤング率および強度の極めて高いことを利用している。繊維軸方向の力学物性を高める試みは1970年から1980年にかけて活発に行われた[1]。

複数の研究グループがポリエチレン(PE)およびイソタクティックポリプロピレン(PP)を原長の数十倍から数百倍の倍率で試料を延伸することに成功し、いわゆる超高弾性率高強度繊維の製造に繋がった[1]。結晶領域を高分子の理想的な構造の代表であると考え、その結晶構造に予測される弾性率を極限弾性率と呼ぶことにすると、PEでは試料のヤング率が凡そ230GPaにまで及び、極限値(理論値)280GPaに近づいた[2]。PPも極限値の40GPaにほぼ近い値の試料が得られている。超延伸PE試料は防弾チョッキから魚網、釣り糸、ヘルメットなど幅広い内容で実用化されている。

この種の試みは当然、他の高分子についても挑戦された。ポリエチレンテレフタレート、ポリオキシメチレン、ポリアクリロニトリル、脂肪族ナイロン、など汎用性高分子のほとんどが対象になった[1]。しかし、いずれの場合にも、結晶について予想される極限弾性率には程遠い。

本研究では、重要な汎用性高分子であるにも拘らず極限値達成に及んでいない高分子として脂肪族ナイロンを取り上げる。1930年代のナイロン66の発明は、ナイロン靴下を買い求めて数十万の人々がニューヨークウォール街に群がった社会現象に代表されるように、世界中に高分子時代の到来を実感させた。それ以来今日に至るまでナイロンは、幅広い分野で依然として合成高分子の代表のひとつとして重要な役割を果たしている。申請者らは、かつてナイロン6の3次元弾性率を理論計算し、分子鎖軸方向に約300GPa(-150°C)、100GPa(20°C)、垂直方向に10-30GPaと評価した[3]。ナイロンの結晶格子中においては平面ジグザグ分子鎖が水素結合で結ばれてシート面を作り、それが互いに積層されている。水素結合の存在は分子鎖間相互作用を強める[4]。結果として、分子鎖に垂直な面内においても高いヤング率を示す。

ナイロンの融点は、メチレン連鎖長によっても異なるが、およそ200°C前後あるいはそれ以上である。すなわち高耐熱性であるとともに全方位的に丈夫な超高弾性率高強度試料として画期的なスーパー繊維になり得る。しかし残念ながら、乾式紡糸・熱延伸法、ブーン延伸法、テーパーロール延伸法など、これまでの研究ではナイロンを数十倍に延伸することすら成功できなかった[5, 6]。ポリエチレンの超延伸は、例えばゲル状態で引っ張るとか、乾燥ゲルを引っ張る、あるいは圧力下で押出すなど種々の方法で比較的容易に高延伸できる。分子鎖軸に沿った熱運動が高温で激しいため、容易に分子鎖は平行配列するからである。しかし脂肪族ナイロンの場

合、上記の方法では水素結合を切断できないため、十分な高度延伸が出来ていない。脂肪族ナイロンは、化学式からわかるように長いメチレン鎖と水素結合とが交互に繰り返されており、アミド基間の水素結合さえ切断できれば、分子動力学計算で示したように[7]、ポリエチレンと似たような挙動を示すであろう、従って超延伸に結びつけることが可能となるはずである。では、水素結合を如何に切断するか？

最近、申請者らは脂肪族ナイロンの高温結晶相転移について詳細な検討を行った[8]。低温相を加熱していくと、150°C付近から構造が乱れ始め、高温相に転移する。これはブリル転移と呼ばれ、古くから知られている[9]。我々は、配向試料について2次元X線回折、赤外スペクトルの温度依存性を測定し、このブリル転移においては、トランスゴーシユのコンフォーメーション変化を通してメチレン連鎖部分がかなり乱れていること、しかし分子鎖間水素結合は弱いながらも保持されていることを明らかにした[10, 11]。さらに高温まで加熱し、広角・小角X線散乱パターンを測定したところ、極めて大きなX線散乱パターンの変化を示し、結晶構造が激しく乱れ、ラメラ積層構造も大きく変化することを見出した。この温度付近で赤外スペクトルを測定したところ、ブリル転移とは異なり、アミド基の大部分の水素結合が消失していることが判明した[8]。すなわち、メルト直下では相当乱れた形態の分子鎖が配向を保ちながらも激しい熱運動を行い、分子鎖間の水素結合のほとんど無い状態で六方晶的充填をしている。より大きなスケールで眺めると、結晶相からなる板状ラメラ層が、傾斜して積み重なった状態から鉛直方向に積層した状態にまで著しい高次構造変化をしている。この状態変化は、張力下における配向ポリエチレンが融点直下で示す変化と極めて類似している[1, 12, 13]。ポリエチレン超高弾性率試料は、この状態での高度延伸によって作成されたものであり、ナイロンもポリエチレンと同じように超高弾性率試料を作成できる状況にあると考えられる。

2. 研究の目的

具体的には、(1)脂肪族ナイロン配向試料を作る、(2)それを高温相転移温度にもたらし、(3)可能な限り延伸する、(4)室温において超高配向状態を固定する、(5)力学物性を評価するとともに、伸び切り鎖結晶の可能性を構造の観点から探ることを行う。

このように本研究は、従来、超高弾性率・超高強度材料の素質があるにもかかわらず水素結合の存在が故に超延伸加工の出来なかった脂肪族ナイロンを対象とし、高温における結晶相転移現象を利用してポリエチレンと同程度の超延伸を施すことを目指したものである。このように基礎的研究から得られるアイデアを実際の高分子材料開発に適用しようとする試みはそれほど多くは見られない。しかも、汎用性高分子として不可欠な脂肪族ナイロンを従来よりも圧倒的に強い材料に引き上げていくという挑戦に成功すれば、高分子工業界に与えるインパクトは極めて大きいと期待される。

3. 研究の方法

(A) 試料

試料として、旭化成(株)提供のナイロン66

ペレットと、中国の上海セルロースワークス社提供のナイロン 1010 ペレットを使用した。実験初期のゲル延伸では、これらの提供試料をそのまま用いていたが、延伸が上手くいかず、その原因が分子量の低さにあると考え、それ以後は固相重合による分子量の増加を試みた。すなわち真空オープン中で60時間、ナイロン 66 は 180°C で、ナイロン 1010 は 140°C で加熱し、固相重合を行った[14]。

(1) ゲル延伸

ポリエチレン (PE) で既に明らかにされているように、分子鎖同士の絡み合いが延伸を妨げる[1]。その対策として、デカリンに1~3wt%程度の低濃度で超高分子量 PE を溶解させ、そのまま紡糸する(ゲル紡糸)、あるいは、それを室温で乾燥させ(乾燥ゲル)、それらを融点付近で延伸する。これは分子鎖間の絡みを最小限(臨界点)にし、分子鎖の引き伸ばしを容易にして超延伸させるためである。ナイロンについても、この方法を試みた。試料をヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) に 60°C で 1.0wt%程度の濃度で溶解させ、氷水で急冷しゲルを得た。これを室温で圧縮下、乾燥させ、厚さが μm の薄いフィルムを作製した。この試料を、ホットプレート上で Brill 転移点から高温相転移までの様々の温度で延伸した。しかし試料が薄く、脆かったこともあって、せいぜい 4~5 倍までしか延伸することができず、あまり上手くいかなかった。その一因としては、PE で用いられてきたような超高分子量試料が利用できなかったことが挙げられるかもしれない。

(2) 熔融紡糸からの延伸

ゲル延伸が上手くいかなかったため、それに替わる方法として熔融紡糸後、氷水中に急冷することで作製したテグスを、ホットプレート上で Brill 転移から高温相転移までの様々の温度で延伸した。この場合、分子鎖の絡み合いは多くなるので、あまり高い延伸倍率を期待することはできなかったが、温度の効果を見ることは可能であった。

(B) 測定

こうして作製した延伸試料の広角 X 線回折図形を、Rigaku R-Axis VII 及び Rigaku R-Axis Rapid II を用いて測定し、分子鎖の配向度と結晶性をチェックした。また、Rigaku Nanoviewer を用いて小角 X 線散乱測定を行い、高次構造との関わりも検討した。ヤング率や破断強度は、引っ張り試験機 IMADA MX-1000N を用いて室温の下、歪速度 0.35%/sec で測定した応力-歪曲線から見積もった。ヤング率は応力-歪曲線の初期勾配から求めた。破断強度は試料が切断した時の応力として評価した。

4. 研究成果

(A) 引っ張り試験結果

(1) ナイロン 66

ナイロン 66 は 120°C~250°C において Brill 転移を生じ、250°C~270°C において高温相転移を生じている [15]。図 1 は、種々の温度で延伸したナイロン 66 のヤング率、延伸倍率、および破断強度の延伸温度依存性を示したものである。Brill 転移の温度範囲では、延伸温度を多少上げても延伸倍率の増加はそれ

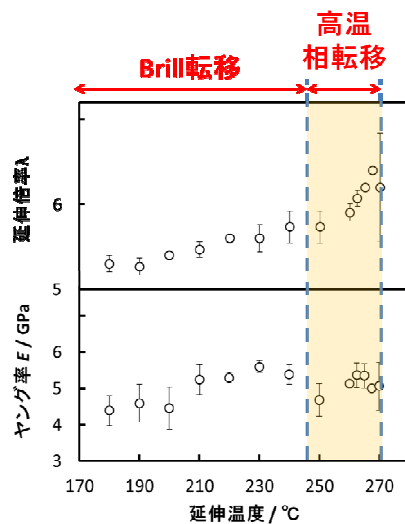


図 1 ナイロン 66 試料の延伸温度とヤング率、延伸倍率、破断強度の関係

ほど大きくないが、高温相転移の範囲では、延伸倍率は大きく増加している。その最高値は 7 倍であり、ゾーン延伸法による功刀らの結果[5,6]に近い値となった。温度がさらに上がると試料が熔融してしまうため、延伸は極めて困難になった。こうして得られた試料であったが、ヤング率及び破断強度はあまり増加しなかった。高温で延伸の際に試料の一部がメルトしたからかもしれない。つまり、延伸温度の高度な制御を行うことが必要であると思われる。

(2) ナイロン 1010

ナイロン 1010 の場合、100°C~180°C で Brill 転移が起こり、180°C~195°C で高温相転移を生じる。この転移挙動を踏まえた上で、図 2 のナイロン 1010 延伸試料のヤング率、延伸倍率、破断強度の延伸温度依存性を眺めてみる。延伸倍率は、高温相転移において多少増大しているが、ナイロン 66 ほどには顕著ではない。ヤング率は、延伸温度上昇につれて次第に増加していったが、高温相転移域では、ほぼ飽和している。また破断強度は誤差範囲でほとんど変化しなかった。高温域で

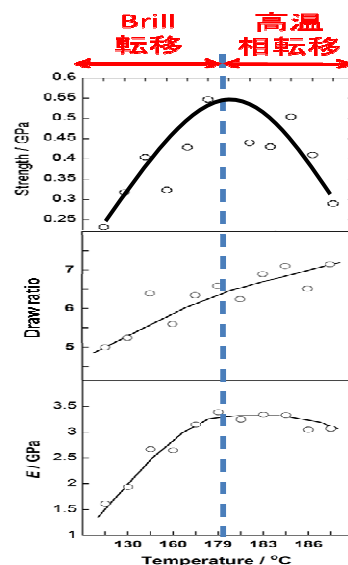


図 2 ナイロン 1010 試料の延伸温度とヤング率、延伸倍率、破断強度の関係

は融解と相転移の制御が難しく、わずかな温度の揺らぎが、試料の一部とはいえ溶融させてしまい、それが力学物性の低下に繋がっているのかもしれない。

(B) 広角・小角 X 線散乱測定

(1) ナイロン 66

溶融紡糸したナイロン 66 を様々な温度で延伸した試料について室温にて広角および小角 X 線散乱を行った。高温での延伸によっても配向度はそれほど目立って上がっているようには見えない。小角 X 線散乱図形を見ると、延伸温度が 200°C~240°C の時は 4 点散乱パターンを与え、ラメラが傾いて積層していると考えられる。270°C での延伸の時は子午線方向に明確なピークが確認でき、ラメラが延伸方向に立ったと考えられる。小角散乱データから求めた長周期を延伸温度に対してプロットしたところ、延伸温度の増加とともに多少長周期は増加していったが、特に高温域で顕著になってはいなかった。

(2) ナイロン 1010

様々な延伸温度で作製したナイロン 1010 配向試料についても広角および小角 X 線散乱図形を測定した。広角 X 線回折図形は、延伸温度を変えても、それほど顕著な差は見られない。小角 X 線散乱図形では、延伸温度が 145°C~170°C の時は傾斜ラメラ構造に対応する 4 点散乱が確認できた。186°C の延伸では、子午線方向に散乱ピークが集まっていき、ラメラが次第に延伸方向に立っていったと考えられる。小角散乱データから長周期を見積もり、延伸温度に対してプロットしたところ、延伸温度が上昇するにつれて長周期は増加していくが、高温相転移では Brill 転移の時よりも、より顕著に長周期が増加していった。

このように、様々な延伸温度で作成した試料の結晶構造、高次構造について比べたが、高温相転移における小角 X 線散乱図形の顕著な変化が認められはするものの、ヤング率や強度に、この構造変化が直接は結びついているようには見えない。むしろ、非晶領域における分子鎖の配向度の変化が敏感に効いているように推定される。

(C) まとめ

本研究では、脂肪族ナイロンの高温における延伸を試みた。確かに高温相転移域では延伸倍率は増加したが、全体としての力学物性は、当初の期待ほどには上がらなかった。その原因の一つとして、超高分子量の試料を使用することができなかったことが挙げられるかもしれない。今後は、超高分子量試料の使用により試料を切断されにくくすることが必要である。また、延伸温度の揺らぎを高精度には制御できていない。メルト直前であることを考慮し、極めて高度な温度制御が必要である。また、真空中や窒素ガス中で延伸を行うことで熱酸化による分子量低下を防ぐ、一度延伸し配向させた試料を高温相転移の温度域でもう一度延伸する（多段延伸）、など様々な工夫により、さらに大きな延伸倍率の増大とそれに基づく力学物性の飛躍的な増大に挑戦したいと考えている。

参考文献

- [1] 功刀利夫、太田利彦、矢吹和之、高強度・高弾性率繊維（高分子新素材 One Point-9）、共立出版（1988）。
- [2] K. Tashiro, Molecular Theory of Mechanical Properties of Crystalline Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, p. 377 - 435, Pergamon Press (1993).
- [3] K. Tashiro, H. Tadokoro, *Macromolecules*, **14**, 781 (1981).
- [4] C. W. Bunn, E. V. Garner, *Proc. Roy. Soc.*, **A189**, 39 (1947).
- [5] 鈴木 章泰, 丸山 寿美子, 功刀 利夫, 高分子論文集, **59**, 741 (1992).
- [6] A. Suzuki, H. Murata and T. Kunugi, *Polymer*, **39**, 1351 (1998).
- [7] K. Tashiro and Y. Yoshioka, *Polymer*, **45**, 4337 (2004).
- [8] K. Tashiro, *Chinese J. Polym. Sci.*, **25**, 73 (2007).
- [9] R. Brill, *J. Prakt. Chem.*, **161**, 49 (1942).
- [10] Y. Yoshioka and K. Tashiro, *Polymer*, **44**, 7007 (2003).
- [11] K. Tashiro, Y. Yoshioka, *Polymer* **45**, 6349 (2004).
- [12] A. J. Pennings, A. Zmijenburg, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1011 (1979).
- [13] K. Tashiro, S. Sasaki and M. Kobayashi, *Macromolecules*, **29**, 7460 (1996).
- [14] T. H. Ninh, K. R. Reddy, K. Tashiro, *Polymer Preprints, Japan*, **61**, 761 (2012).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 18 件）全て査読済み

原著論文

- (1) Kohji Tashiro, Hideyuki Kitai, Siti Munirah Saharin, Akira Shimazu, Takahiko Itou, “Quantitative Crystal Structure Analysis of Poly(vinyl Alcohol)-Iodine Complexes on the Basis of 2D X-ray Diffraction, Raman Spectra, and Computer Simulation Techniques”, *Macromolecules*, **48**, 2138-2148 (2015).
- (2) Masafumi Tasaki, Hiroko Yamamoto, Makoto Hanesaka, Kohji Tashiro, Emine Boz, Kenneth B. Wagener, Carolina Ruiz-Orta, Rufina G. Alamo, “Polymorphism and Phase Transitions of Precisely Halogen-Substituted Polyethylene. (1) Crystal Structures of Various Crystalline Modifications of Bromine-Substituted Polyethylene on Every 21st Backbone Carbon”, *Macromolecules*, **47**, 4738-4749 (2014).
- (3) Raita Hirose, Taiyo Yoshioka, Hiroko Yamamoto, Kummetha Raghunatha Reddy, Daisuke Tahara, Kensaku Hamada, Kohji Tashiro, “In-house Simultaneous Collection of Small-angle X-ray Scattering, Wide-angle X-ray Diffraction and Raman Scattering Data from Polymeric Materials”, *J. Appl. Cryst.*, **47**, 922-930 (2014).
- (4) Masafumi Tasaki, Hiroko Yamamoto, Taiyo Yoshioka, Makoto Hanesaka, Tran Hai Ninh, Kohji Tashiro, Hye Jin Jeon, Kwang Bok Choi, Hak Seung Jeong, Hyun Hoon Song, Moon Hor Ree, “Microscopically-viewed Relationship between the Chain Conformation and Ultimate Young’s Modulus of a Series of Arylate Polyesters with Long Methylene Segments”, *Polymer*, **55**, 1799-1808 (2014).
- (5) Kohji Tashiro, Hiroko Yamamoto, Taiyo Yoshioka, Tran Hai Ninh, Masafumi Tasaki, Shigeru Shimada, Takeshi Nakatani, Hiroyuki Iwamoto, Noboru Ohta, Hiroyasu Masunaga, “Hierarchical Structural Change in the Stress-Induced Phase Transition of Poly(tetramethylene terephthalate) As Studied by the Simultaneous Measurement of FTIR Spectra and 2D Synchrotron Undulator WAXD/SAXS Data”, *Macromolecules*, **47**,

- 2052-2061 (2014).
- (6) Masafumi Tasaki, Hiroko Yamamoto, Taiyo Yoshioka, Makoto Hanesaka, Tran Hai Ninh, Kohji Tashiro, Hye Jin Jeon, Kwang Bok Choi, Hak Seung Jeong, Hyun Hoon Song, Moon Hor Ree, "Crystal Structure Analyses of Arylate Polyesters with Long Methylene Segments and Their Model Compounds on the Basis of 2-D X-ray Diffractions and Infrared Progression Bands", *Polymer*, **55**, 1228-1248 (2014).
- (7) 田代孝二, 堀坂真, 山元博子, Kaewkan Wasanasuk, Paramita Jaya Ratri, 吉澤 功徳, 田中 伊知朗, 新村 信雄, 日下 勝弘, 細谷 孝明, 大原 高志, 栗原 和男, 黒木 良太, 玉田 太郎, 藤原 悟, 勝部 勝義, 森川 佳介, 古宮 行淳, 北野 利明, 二宗 隆, 尾関 智二, "広角 X 線回折および広角中性子回折に基づく高分子結晶構造の精密解析", *高分子論文集*, **71**, 508-526 (2014).
- (8) Masafumi Tasaki, Hiroko Yamamoto, Taiyo Yoshioka, Makoto Hanesaka, Tran Hai Ninh, Kohji Tashiro, Hye Jin Jeon, Kwang Bok Choi, Hak Seung Jeong, Hyun Hoon Song, Moon Hor Ree, "Microscopically-viewed relationship between the chain conformation and ultimate Young's modulus of a series of arylate polyesters with long methylene segments", *Polymer*, **55**, 1799-1808 (2014).
- (9) Paramita Jaya Ratri, Kohji Tashiro, "Phase-transition behavior of a crystalline polymer near the melting point: case studies of the ferroelectric phase transition of poly(vinylidene fluoride) and the β -to- α transition of trans-1, 4-polyisoprene", *Polymer Journal*, **45**(11), 1107-1114 (2013).
- (10) Paramita Jaya Ratri, Kohji Tashiro, "Application of the simultaneous measurement system of WAXD, SAXS and transmission FTIR spectra to the study of structural changes in the cold- and melt-crystallization processes of trans-1, 4-polyisoprene" *Polymer Journal*, **45**(10), 1019-1026 (2013).
- (11) Atsushi Funaki, Suttinun Phongtamrug, Kohji Tashiro, "Effect of the third monomer unit on the phase transition of oriented ethylene-tetrafluoroethylene copolymer studied by the temperature-dependent measurements of 2D X-ray scattering and polarized infrared spectroscopy", *Polymer Journal*, **45**(5), 545-554 (2013).
- (12) Atsushi Funaki, Kohji Tashiro, "Influence of the third monomer component on the X-ray-analyzed crystal structure of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer", *European Polymer Journal*, **49**(6), 1532-1540 (2013).
- (13) Piyarat Nimmanpipug, Janchai Yana, Vannajan Sanghiran Lee, Sornthep Vannarat, Suwabun Chirachanchai, Kohji Tashiro, "Density functional molecular dynamics simulations investigation of proton transfer and inter-molecular reorientation under external electrostatic field perturbation: Case studies for water and imidazole systems", *Journal of Power Sources*, **229**, 141-148 (2013).
- (14) Takayuki Kobayashi, Kazunori Sumiya, Yasuyuki Fujii, Masaki Fujie, Takayuki Takahagi, Kohji Tashiro, "Stress concentration in carbon fiber revealed by the quantitative analysis of X-ray crystallite modulus and Raman peak shift evaluated for the variously-treated monofilaments under constant tensile forces", *Carbon*, **53**, 29-37 (2013).
- (15) Ratri Paramita Jaya, Tashiro Kohji, Iguchi Masatoshi "Experimentally- and theoretically-evaluated ultimate 3-dimensional elastic constants of trans-1,4-polyisoprene alpha and beta crystalline forms on the basis of the newly-refined crystal structure information", *Polymer*, **53**, 3548-3558 (2012).
- (16) 田代孝二, 山元博子, 吉岡太陽, Tran Hai Nin, 嶋田茂, 中谷剛, 岩本裕之, 太田昇, 増永啓康, "New Developments in the Simultaneous Measurement System of Wide-Angle and Small-Angle X-ray Scatterings and Vibrational Spectra for the Static and Dynamic Analyses of the Hierarchical Structures of Polymer Solids" *高分子論文集*, **69**, 213-227 (2012).
- (17) Takayuki Kobayashi, Kazunori Sumiya, Yasuyuki Fujii, Masaki Fujie, Takayuki Takahagi, Kohji Tashiro, "Stress-induced microstructural changes and crystallite modulus of carbon fiber as measured by X-ray scattering" *Carbon*, **50**, 1163-1169 (2012).
- (18) Funaki Atsushi, Tashiro Kohji "Influence of the third monomer component on the temperature-dependent crystallite modulus and tie chain fraction evaluated for ethylene-tetrafluoroethylene copolymers" *Polymer*, **53**, 740-746 (2012).
- [学会発表] (計 23 件) 全て査読済み
- (1) 田代孝二, "中性子線回折による高分子構造解析の基礎と応用", 特別企画講演, 日本化学会第 95 回春季年会, 4S4-03 (2015 年 3 月, 千葉).
- (2) 田代孝二, "脂肪族ナイロンの構造物性相関と結晶相転移", 依頼講演, (日本ゴム協会), 第 26 回エラストマー討論会, p.153 (2014 年 12 月, 愛知).
- (3) 田代孝二, "高分子の階層構造変化追跡手段としての放射光 X 線散乱・振動スペクトル同時測定系の開発と応用", (日本学術振興会), マイクロビームアナリシス第 141 回委員会 第 157 回研究会資料, p.1 (2014 年 9 月, 愛知).
- (4) Kohji Tashiro, "Microscopically-viewed Structural Formation Mechanisms of the Various Crystalline Forms of Poly(lactic acid) and its Stereocomplex", *Macro 2015*, p. 481 (2015, January, India).
- (5) Kohji Tashiro, "Harmonic Combination of Experimental and Theoretical Techniques to Clarify the Structure-Property Relationship of Crystalline Polymers Viewed from the Molecular Level", *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Macro 2014*, I-14 (2014, July, Thailand).
- (6) Kohji Tashiro, "X-ray structure analysis of chain aggregation states of poly(lactic acid) and its stereocomplex", *The 4th Polymer Conference of Thailand abstracts*, 6, (2014, March, Thailand).
- (7) 田代孝二, "高分子なドソフマテリアルの階層構造変化追跡のための放射光広角小角 X 線散乱および赤外スペクトル同時測定システム開発", 第 27 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム予稿集, (2014 年 1 月, 広島).
- (8) 田代孝二, "放射光広角小角 X 線散乱および振動分光法の同時測定系を用いた高分子構造解析法の進歩と結晶化過程における分子鎖運動性解明への応用", 第 41 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集, (2013 年 11 月, 静岡).
- (9) 田代孝二, "脂肪族ナイロンの構造相転移と物性との関わり", 平成 25 年度 福岡水素エネルギー戦略会議 研究分科会「水素高分子材料研究分科会」, (2013 年 10 月, 福岡).
- (10) Kohji Tashiro, "Structural Evolution in Isothermal Crystallization and Phase Transition Processes of Crystalline Polymers as Studied by the Simultaneous and Time-resolved FTIR/WAXD/SAXS Measurements", *IDMPC2013* (International

Discussion Meeting on Polymer Crystallization 2013) *abstracts*, 24 (2013 June, Kyoto, Japan).

- (11) 田代 孝二, “高分子の階層構造変化ならびに構造物性相関解明のための新しい分析システムの開発と実際”, *高分子分析研究懇談会* (2012年9月, 東京).
- (12) 田代 孝二, “高分子結晶構造解析の立場から: J-PARC 利用についての実感”, *第6回ソフトマター中性子散乱研究会—高分子を中心としたソフトマテリアルの構造研究における J-PARC 積極的有効利用法を探る—* (2012年12月, 東京)
- (13) Kohji Tashiro and Kawkan Wasanasuk, “Structural Phase Transition and Crystallization Behavior of Poly(L-lactic Acid) as Viewed from the Organizedly-Combined Techniques of Synchrotron X-ray/neutron/Infrared/Computer Simulation/Thermal Analysis”, *The 12th Pacific Polymer Conference (PPC 2012)*, Invited speech (2012年, 3月 China).
- (14) 吉岡 太陽, 田代 孝二, “シルクおよびポリビニルアルコールを含む水素結合性高分子の乾湿誘起高次構造変化とそれに伴う応力発現機構—外力印加条件の違いによる構造応答性の変化”, *第63回高分子討論会予稿集*, **63**, 6694-6695 (2014年9月, 長崎).
- (15) 田原 大輔, 田代 孝二, “種々の方位角について測定した小角X線散乱全データを再現し得る結晶性高分子3次元ラメラ積層構造抽出のためのモンテカルロシミュレーション法の構築”, *第63回高分子討論会予稿集*, **63**, 5489-5490 (2014年9月, 長崎).
- (16) 田代 孝二, 吉岡 太陽, 山元 博子, Hai Wang, Eamor Woo, 船城 健一, 村瀬 浩貴, 増永 啓康, “放射光 X 線マイクロビームを用いたポリエステル球晶におけるラメラ集合組織の再検討: ラメラはねじれているのか、そうではないのか?”, *第63回高分子学会年次大会予稿集*, **63**, 1315-1316 (2014年5月, 愛知)
- (17) 吉岡 太陽, 田代 孝二, “周期的乾湿変化過程での伸縮応力、広角小角 X 線散乱・時分割同時測定に基づく再生シルクフィブロインおよびポリビニルアルコール配向試料の可逆的応力発現と構造変化の相関解明”, *第62回高分子討論会予稿集*, **62**, 2889-2890 (2013年9月, 金沢).
- (18) グェント ホアイ, 田代 孝二, “ポリエチレンイミンと立体規則的ポリメタクリル酸とのステレオコンプレックス形成挙動と結晶構造”, *第62回高分子討論会予稿集*, **62**, 2901-2902 (2013年9月, 金沢).
- (19) 田代 孝二, 山元 博子, 堀坂 真, 日下 勝弘, 細谷 孝明, 田中 伊知郎, 大原 高志, 新村 信雄, “JRR-3 BIX-3 ならびに J-PARC iBIX 広角中性子回折測定システムを利用した高分子結晶構造解析の展開: 極限結晶物性精密評価に必要な基礎的情報収集を目指して” *第62回高分子討論会予稿集*, **62**, 3473-3473 (2013年9月, 金沢).
- (20) 山元 博子, 田代 孝二, 岡田 修司, “主鎖骨格-側鎖間に強い電子共役機構を有するポリジアセチレンの重合反応機構に関する一考察”, *繊維学会予稿集 2013*, **68**(2), 98 (2013年9月, 愛知).
- (21) 吉岡 太陽, 田代 孝二, Andreas K. Schaper, “伸びきり鎖結晶からなる電界紡糸ナノ繊維の作製: ポリエチレン (PE) ナノ繊維の配向制御” *第62回高分子学会年次大会予稿集*, **62**, 605 (2013年5月, 京都).
- (22) 田代 孝二, 吉岡 太陽, 山元 博子, 「透過赤外スペクトル、広角小角 X 線散乱同時測定系を用いた高分子相転移現象における構造変化の解明」 *第61回高分子討論会予稿集*, **61**, 3318-3319 (2012年9月, 愛知).
- (23) トラン ハイ ニン, クメタ ラグナタ レディ, 田代 孝二 「脂肪族ナイロンの2段階結晶相転移に関する考察—3次元配向試料を用いた高

温広角小角 X 線散乱実験に基づく検討」 *第61回高分子年次大会予稿集*, **61**, 761 (2012年5月, 神奈川).

[図書] (計 5件) 全て査読済み

- (1) 田代 孝二, “高分子の結晶構造および高次構造解析”, *高分子ナノテクノロジーハンドブック 最新ポリマーABC技術を中心として*, 第二章 第一節, NTS, p.320-330 (2014).
- (2) Kohji Tashiro, “Crystal Structure and Crystallization Behavior of POM and its Microscopically-viewed Relation with the Physical and Thermal Properties on the Basis of X-ray Scattering, Vibrational Spectroscopy and Lattice Dynamical Theory”, *Polyoxymethylene Handbook*, ed. by Sigrid Luftl, Visakh P. M., Sarathchandran, Scrivener Publ., LLC, p.193-226 (2014).
- (3) 山元 博子, 田代 孝二, “小角広角 X 線散乱・振動分光法同時測定システムの開発”, *放射光が拓く化学の現在と未来物質科学にイノベーションをもたらす光*, CSJ Current Review, 日本化学会編, p.23 (2014).
- (4) 田代 孝二, “高分子結晶化過程における階層構造発展機構”, *フィルム成型・加工とトラブル対策—プロセス改善・条件設定 便覧*, 第一章 第三節 [2], NTS, p.50-55 (2013).
- (5) Kohji Tashiro, “Growth of Polymer Crystals”, *Handbook of Polymer Crystallization, Chapter 6*, ed. by E. Piorkowska, G. Rutledge, Wiley, p.165-195 (2013).

[産業財産権]

○取得状況 (計 1件)

名称: 赤外透過スペクトル測定装置,
発明者: 田代孝二、嶋田茂、中谷剛
権利者: ブルカー・オブティクス株式会社
種類: 特許公開
番号: 特開 2012-225802(P2012-225802A)
出願年月日: 2011年4月20日
取得年月日: 2012年11月15日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.toyota-ti.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田代 孝二 (TASHIRO KOHJI)
豊田工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 60171691

(2) 研究分担者

山元 博子 (YAMAMOTO HIROKO)
豊田工業大学・大学院工学研究科・研究員
研究者番号: 10423592

(2) 研究分担者

田原 大輔 (TAHARA DAISUKE)
豊田工業大学・大学院工学研究科・研究員
研究者番号: 80469197

(2) 研究分担者

吉岡 太陽 (YOSHIOKA TAIYO)
豊田工業大学・大学院工学研究科・研究員
研究者番号: 90596165