

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：83914

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02782

研究課題名(和文) 高電圧印加に伴う高分子の階層構造変化追跡と絶縁破壊機構の解明

研究課題名(英文) Study of Hierarchical Structure Change of Polymers under Application of High Voltage and Dielectric Breakdown Mechanism

研究代表者

田代 孝二 (Tashiro, Kohji)

公益財団法人科学技術交流財団(あいちシンクロトロン光センター、知の拠点重点研究プロジェクト統括部)・
あいちシンクロトロン光センター・上席研究員

研究者番号：60171691

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：高分子の絶縁破壊は未だに謎である。試料外観変化の観察などから様々の破壊機構が提案されているが、電場下での内部構造変化を実際に見ていない段階では想像に過ぎない。本研究では、分子構造、結晶構造、非晶構造、そして結晶相と非晶相とが複雑に絡んだ高次組織構造と、様々のレベルでの階層構造が高電圧印加下で引き起こす変化を明らかにすることを目的とした。実際にはフッ素系高分子を対象とし、低電場から高電場に至る連続プロセスにおける広角・小角X線散乱および赤外スペクトルの同時かつ高速時間分解測定を放射光X線照射下で行った。極めて困難な実験であったが、世界に先駆けて成功し様々の新しい概念を抽出できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高電圧を与えた場合に生じる高分子フィルムの内部構造変化を様々の観点からX線散乱および赤外スペクトルの同時高速時間分解測定によって追跡したが、極めて特異な実験系であり世界的にも全く試みられたことのないテーマであった。測定データ、そこから抽出された構造変化やその機構の概念は電場印加時の階層構造変化を追跡する上で基礎科学的に重要なものである。工業的には、今後重要となる電気自動車における高電圧用コンデンサの改良、ロボット工学における圧電センサーの誤作動防止、高電圧電線ケーブルの安全性向上など、絶縁破壊現象が常に付きまとっている我々の社会生活にも有用な知見としてフィードバックされると期待している。

研究成果の概要(英文)：Dielectric breakdown phenomenon of polymer materials is still unsolved well.

The various mechanisms were proposed on the basis of the macroscopic observations. Most of them are speculative as long as the actual inner structural changes are not investigated. The present research is aimed at clarifying the hierarchical structure changes to occur under the application of external electric field, i.e., the changes of the crystal structures, the chain aggregations in the amorphous region, and the higher-order structure composed of crystalline and amorphous phases. The highly-time-resolved simultaneous measurements of the wide- and small-angle X-ray scatterings and FTIR spectra have been performed with the synchrotron radiation system for the electrically-active poly(vinylidene fluoride) subjected to the high electric field. The experiments were difficult because of the easy occurrence of the dielectric breakdown, but the various new phenomena and concepts have been extracted successfully.

研究分野：高分子構造物性相関

キーワード：高分子 絶縁破壊 高電場 階層構造変化 放射光X線散乱 赤外スペクトル 同時測定 高速時間分解測定

1. 研究開始当初の背景

(1) 高分子材料絶縁破壊の問題点

高分子物質は、その優れた力学的性質を利用した構造材料として広く用いられており、古代の石器、鉄器、陶器に続く新たな物質文明を構築してきている。同時に、電線、高電圧ケーブルやベークライト絶縁板などに典型が見られる如く、高分子は電気絶縁体としても大量に使用されている。その利用に際して常に問題となるのが高分子の絶縁破壊現象である。高分子はミクロンメートル（百万分の1 m）の薄いフィルムとして製造可能である。それに電圧を印加することが良く行われる。例えばフッ素系高分子フィルムは圧電センサー（力と電気の変換素子）としてロボット工学では不可欠な材料となっているが、厚さは僅かに数ミクロンである。電界強度は（印加電圧）÷（フィルム厚さ）として求まる。電界強度が200-300MV/mのオーダーになると絶縁破壊領域に至る。仮に2～3百ボルトの電圧を印加しても数ミクロンのフィルムでは電界強度がたちまち高くなり、絶縁破壊を心配せねばならない。もしもフィルムの厚さに不均一があれば、薄い箇所では電界強度が急速に上昇し、局所的な絶縁破壊が生じる。その薄い箇所がピンホールサイズであっても圧電センサーとしては致命傷になる。ロボットの暴走を防ぐうえでも極めて重要な課題である。高電圧電線ケーブルの絶縁破壊は町全体の停電に繋がる。我々の社会生活の安定性を向上させる上にも絶縁破壊の機構を知らねばならない。

(2) 絶縁破壊を防ぐには

従来は経験的に絶縁破壊の防止策をとってきた。高分子材料を厚くする（電界強度を低くする）、絶縁グリースを大量に使用する、などはよく知られた方法である。しかし電気自動車やロボットセンサー、コンデンサーなどについては、フィルム厚を薄くすることによる性能向上をはかるわけで、これまでとは逆の流れである。少なくとも2つの点を明らかにすることが必要と考える。①高電圧印加によってフィルム内部で如何なる構造変化が生じ、そして如何に絶縁破壊に至るのかの解明、そして②高分子フィルム製造時の厚さ不均一を如何に改良するか、である。②はロール圧延する際の機械の調整精度も関わる問題であり、出来る限り均一な厚さを有するフィルムの製造技術改良についての課題である。根本的に重要な問題は①である。インターネットでフィルムの絶縁破壊機構に関する文献を検索すると膨大な量の論文が出てくるが、大部分が「マクロスコピックな」レベルでの観察にとどまっている。高分子フィルムを高温熔融状態から圧縮成形で作成するとフィルム内部には球晶（極めて小さい板状微結晶（ラメラ）が中心から放射状に成長して得られる球状体）が集まっている。このフィルムについて絶縁破壊後の状態を光学顕微鏡や電子顕微鏡で調べたところ、隣接した球晶の間を縫って電気稲妻が走っている、とした報告がある。これで絶縁破壊の実態は解明できた、と結語されていた。しかし、球晶を構成するラメラの内部構造に変化はないのか？隣接ラメラの間では稲妻は走っていないのか？詳細は全く不明である。フィルムの内部構造を様々なレベルから眺めない限り、解答は得られない。一般に高分子物質は、長いひも状の分子鎖がらせん形態をとって集合し、規則的な部分は結晶領域、不規則な部分は非晶領域を構築する。これらの結晶、非晶領域は複雑に絡みあい、より高次の複雑組織を形成する。このように複雑な階層構造を持った組織体としての高分子フィルムの絶縁破壊機構解明には、夫々の階層レベルでの構造変化を明らかにし、それらの異なる階層構造の相関を解明することが不可欠である。そこに初めて解決の「糸口」が見えてくる。しかし、世界中の誰一人として、このような課題に挑戦しては来なかった。

2. 研究の目的

本研究では、高電圧をフィルムに印加した状態での階層構造変化を逐次的に追跡することを目指した。階層構造の変化とは、上記の如く、分子鎖形態の変化、結晶域、非晶域での分子鎖集合体の変化、高次組織構造の変化を全て含むものであり、従って、それらの追跡には異なる手法を用いざるを得ない。広角X線回折（X線散乱角が数度以上の範囲）データは分子鎖形態および結晶、非晶内部での分子鎖集合構造の解明に有用である。小角X線散乱（散乱角が1から0.01度）は高次組織構造の情報を与える。また、分子鎖の局所的構造や原子間相互作用の知見については赤外やラマンの振動分光学的方法が優れている。フィルムの印加電圧を次第に上げていき破壊に至る過程での瞬間瞬間の構造変化を具体的にとらえるためには、高電圧印加下でこれら異なる種類のデータを「同時に」かつ「高速に」獲得することが不可欠となる。すなわち「高電圧印加時のフィルム内部における階層構造変化について広角・小角X線散乱および赤外スペクトルの同時高速時間分解測定に基づく追跡」が必要となる。それによって、高分子材料の絶縁破壊現象をミクロスコピックな階層構造変化として捉えることが可能となる。ここで対象とするフッ素系高分子は製造工程で様々な異なる内部構造を持った結晶変態として結晶化し、また微結晶の配向（方位）や結晶と非晶の割合なども製造条件によって敏感に変化する。高電圧印加時の構造変化とフィルム製造時の条件との関係を詳細に検討することは、単に構造変化の追跡にとどまらず、如何なる製造条件であれば絶縁破壊を抑えることができるのか、具体的解決法を編み出す上でも重要である。

3. 研究の方法

(1) 実験システム

実際に高電圧印加実験を放射光施設SPring-8のビームライン40XUにて行った。図1(上)にスナップショットを示す。試料の周りに上記3種類の装置を取り付けた。電極セル(手製)の周りに、小さな赤外分光光度計、広角X線回折測定用検出器をセットした。試料の下流およそ2mの位置に小角X線散乱測定用検出器を設置した。なお、放電による検出器やコンピュータ損傷を避けるために、装置間には雷サージ防護回路や電磁石コイルを取り付けた。試料には二種類のPVDFフィルム、つまり二軸配向フィルムおよび一軸延伸フィルムを用いた。(i)二軸配向フィルムは溶融押出フィルムを東西ならびに南北の方向に逐次延伸した市販フィルム(クレハ工業提供)であり、大きなサイズで作成されている。二軸延伸であるが故に内部構造は複雑であり、しかも二種類の結晶相が特殊な空間分布をとっているが、実験に用いる小さな試料としては、全体として均一な厚さと構造分布を有している。(ii)二つ目の試料としては高度に配向した β 結晶相だけから成り、より明確な階層構造を有するフィルムを用いることで、前者で遭遇する解析の複雑さと曖昧さを避けることとした。残念ながら、手作りのフィルム作成になるため、厚さや結晶配向分布の不均一性が無視できないレベルにならざるを得なかった。これら二種類のフィルム(厚さ10~30 μm)の両表面にアルミニウム電極を真空蒸着させ、アクリル樹脂の手製試料ホルダーに貼付した。それを試料台にセットし、周りに上記の如く3種類の測定装置を取り付けた。電場印加はコンピュータ制御により行った。図1(下)のように、ファンクションジェネレーターで作ったノコギリ波(数ボルト高さ)を高電圧電源に送り、増幅後、0~ V_{max} (最高10キロボルト)の高電圧ノコギリ波を試料に印加した。電圧上昇に伴い、一定時間間隔(1~10秒間隔)で赤外、広角、小角X線散乱データを測定した。測定開始と同時に電圧印加、X線シャッター開閉、検出器が動作を始め、各電圧での散乱パターンを測定していった。赤外は残念ながらトリガー信号が他の装置とつなげることが出来ず、マニュアル的にスタートさせた。測定途中での絶縁破壊は頻繁に起こった。電極の形状、大きさ、試料の傷、不均一性などに加え、高電場作用と強力なアンジュレータからの放射光X線照射による温度上昇との相乗効果が絶縁破壊を極めて起こりやすくさせていると考えている。データ取得の打率は非常に低いが、それでも再現性のあるデータが得られ、それを定量解析した。データ量は膨大であり、様々のプログラムを総動員したが、マニュアルでの操作も多岐にわたった。ビッグデータの処理に関しては近未来的な解決をせねばならない。

(2) シミュレーション

データ解析から得られた電場印加下での構造変化のイメージを詳細に理解すべく、密度汎関数法に基づくシミュレーションも行った。

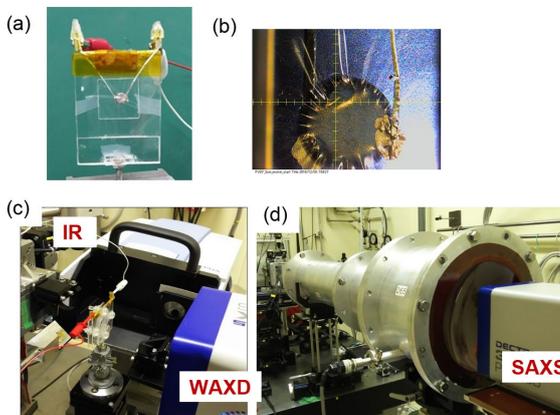
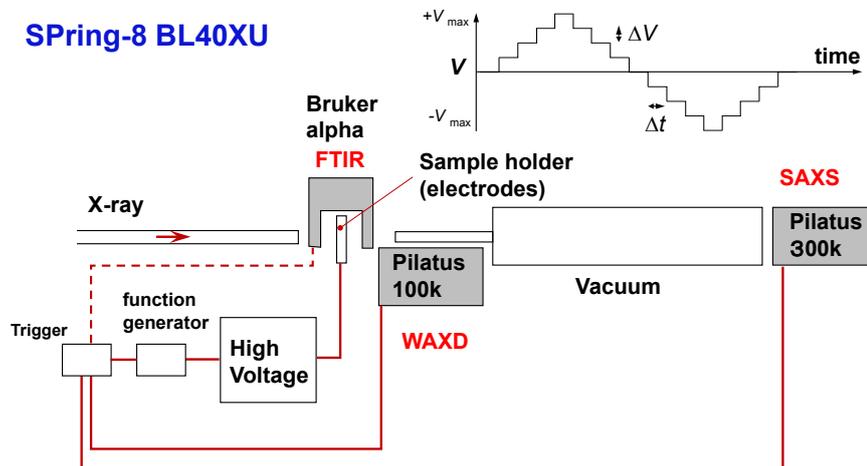


図1 (上) 実験システムスナップショット。(a)(b)試料電極、(c)赤外装置・広角X線回折検出器、(d)小角X線散乱検出器 (下) 測定系ブロックダイアグラム



4. 研究成果

(1) 二軸配向フィルムにおける電場誘起構造変化

赤外スペクトルの CF_2 伸縮バンドの積分強度、分子鎖軸の方位変化に敏感な結晶変態 β 型の001回折ピークの積分強度の電界強度依存性を図2に示す。凡そ $+100\text{MV/m}$ と -100MV/m 付近で赤外強度にピークが見られる。この赤外バンドは電気双極子の方位に応じて吸光度を敏感に変えるが丁度、D-Eヒステレシスループ（試料の電気分極と電界強度の関係）の立ち上がりの部分に対応しており、双極子が電場ベクトルに対し垂直な方向を向くタイミングである。 β 型結晶に特有なX線001ピークの強度は $+200\sim 300$ 、 0 、 $-200\sim -300\text{MV/m}$ でピークを示した。これらのデータは、電場反転に伴ってジグザグ分子鎖の双極子が回転するとともに分子軸が傾斜角度を変える、極めて複雑な構造変化をしていることを意味している。密度汎関数計算を行ったところ、図2（下）に示したように、電場反転に伴い、分子鎖の途中に構造欠陥（キンク）が発生し、その前後の双極子単位が逐次的に回転していくこと、また、その間にジグザグ軸が傾斜していくことが判った。赤外と広角X線回折のデータは、その反転機構を反映している。この構造変化の間、小角X線散乱パターンに目立った変化は見られず、構造変化が結晶域内で生じていること、ラメラ積層構造に大きな変化はないことが判った。

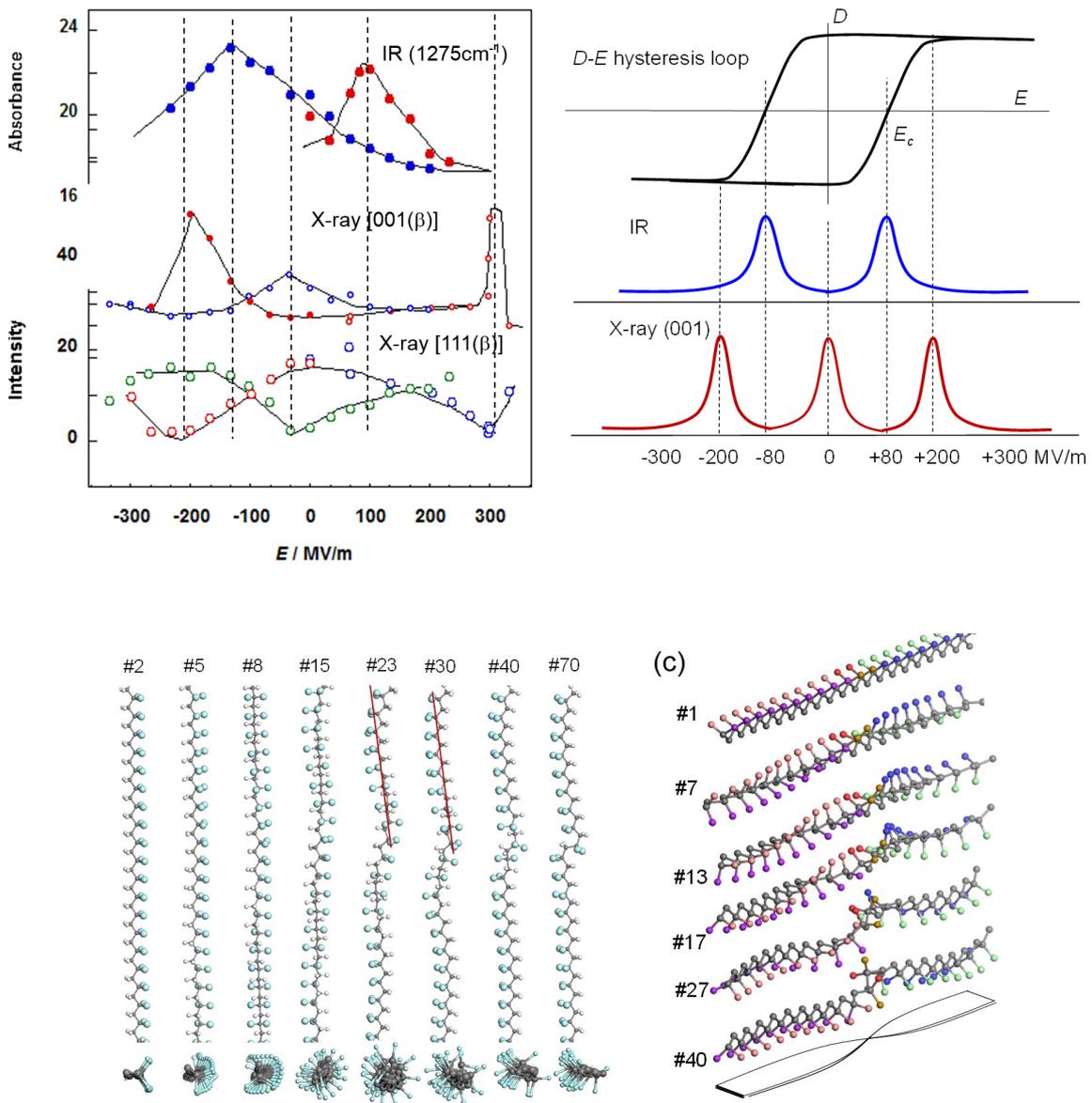


図2 (上) 赤外バンド強度および広角 X 線回折強度の電界強度依存性ならびに D-E ヒステレシスループとの相関 (下) 電場反転に伴う CF_2 双極子反転、キンク発生および分子鎖軸傾斜 (密度汎関数計算)

(2) 一軸配向β型フィルムにおける電場誘起構造変化

高度に配向させたβ型フィルムの場合、電場印加に伴い上記と似たような双極子反転と分子鎖軸傾斜とが協奏的に起こっていることが確認できたが、より高い電場で元のβ型(β_{low-E})とは異なる結晶型に転移することが見いだされた(図3)。これを高電場β型(β_{high-E})と名付けた。X線構造解析を行い、元々矩形の単位格子が変形すること、また、分子鎖断面が、元の丸い形態から電場方向に多少引き伸ばされた形に変化することが判った。双極子反転、ジグザグ鎖傾斜、そして相転移と、極めて複雑な、しかし系統的な構造変化が電界強度の増減ならびに符号反転によって生じていることが判明した。

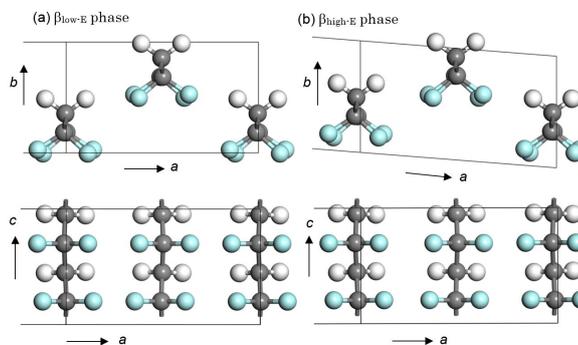
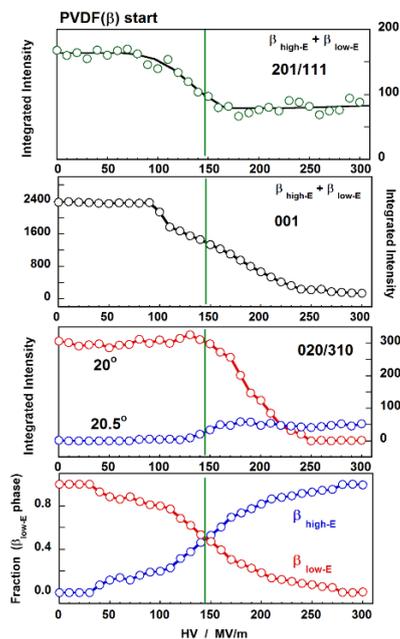


図3 (左) 一軸配向β型フィルムにおける広角X線回折ピーク強度の電界強度依存性ならびに高電圧β^{high-E}相への相転移。(右)β^{low-E}相とβ^{high-E}相の結晶構造

(3) 絶縁破壊現象と構造変化

絶縁破壊は瞬時に起こった。電界強度を0から300MV/mそして600MV/mへと極めて高速かつ段階的に上昇させ、その際に電極周辺で生じている現象を超高速度カメラを用いて0.4msec毎に観測するとともに、X線回折パターン変化を25msec間隔で測定した。図4に示すように(左上)、0~300MV/mへの急激な上昇時、電極付近に変化は認められなかったが、X線回折データからは、上記の構造変化が急速に生じていることが確認できた。その変化はほぼ50msecで完了している。300MV/mから600MV/mへのジャンプ時には、結晶由来の回折パターンが1ショットだけ捉えられたが、次の瞬間には強烈な稲妻放電が起こり、結晶が融解、非晶パターンが見えた。そして、600MV/mに達した後、0.1sec足らずの間に放電が数十回繰り返して生じ、電極に挟まれたフィルム部分は完全に融解、燃焼、そして開孔した。

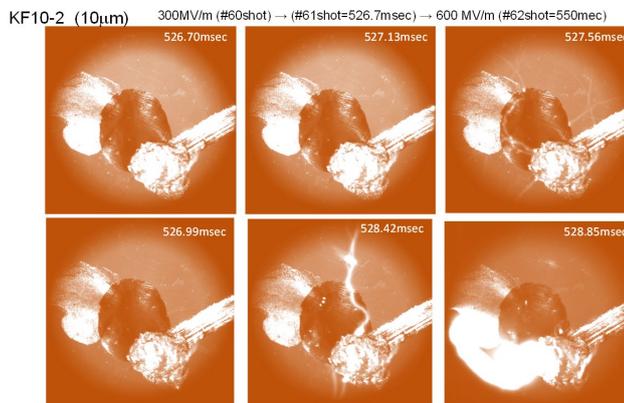


図4 PVDF 二軸配向フィルムにおける絶縁破壊現象の超高速度カメラによる追跡。527.13msecで300MV/mから600MV/mにジャンプさせた。

(4) 得られた成果の重要性

このように、高電圧を与えた場合の高分子フィルムの挙動を様々な観点から同時高速時間分解測定によって追跡したが、極めて特異な実験系であり、世界的に見ても全く試みられたことのない挑戦であった。得られた膨大な測定データ、そしてそこから抽出された構造変化やその機構に関する概念は、電場印加時の階層構造変化を追跡する上で基礎科学的に重要なものである。また工業的には、今後益々重要となる電気自動車における高電圧用コンデンサーの改良、ロボット工学における圧電センサーの誤作動防止、さらには高電圧電線ケーブルの安全性向上など、決して歓迎されない絶縁破壊現象が常に付きまとい続けている我々の社会生活にも有用な知見としてフィードバックされるものと期待している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計26件（うち査読付論文 26件／うち国際共著 2件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tashiro Kohji, Okura Masahiro	4. 巻 237
2. 論文標題 Crystal structures and phase transition of tetrafluoroethylene-vinyl alcohol alternating copolymer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124354 ~ 124354
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.124354	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 Tashiro Kohji, Takahama Tomohiko, Wang Meng Fan	4. 巻 233
2. 論文標題 X-ray study of Poly(vinyl Alcohol)-Iodine complex prepared from the dilute iodine solution as a hint to know the inner structure of polarizer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124180 ~ 124180
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.124180	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 Nakama Yuki, Hayano Shigetaka, Tashiro Kohji	4. 巻 54
2. 論文標題 Influence of Tacticity on the Crystal Structures of Hydrogenated Ring-Opened Poly(norbornene)s	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 8122 ~ 8134
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c01036	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 Kummara Sreenivas, Tashiro Kohji	4. 巻 54
2. 論文標題 Heterogeneous Stress Distribution and Hierarchical Structure in the Highly Oriented Nylon 6 Strings Annealed at Various Temperatures to Evaluate the True Crystallite Modulus	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6449 ~ 6465
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c00142	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 Tsuji Hideto, Iguchi Kazumasa, Tashiro Kohji, Arakawa Yuki	4. 巻 11
2. 論文標題 Crystallization behavior, structure, morphology, and thermal properties of crystalline and amorphous stereo diblock copolymers, poly(<sc>l</sc>-lactide)-<i>b</i>-poly(<sc>dl</sc>-lactide)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 5711 ~ 5724
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0py01115k	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 Tashiro Kohji, Kusaka Katsuhiko, Yamamoto Hiroko, Hanesaka Makoto	4. 巻 53
2. 論文標題 Introduction of Disorder in the Crystal Structures of <i>Atactic</i> Poly(vinyl Alcohol) and Its Iodine Complex To Solve a Dilemma between X-ray and Neutron Diffraction Data Analyses	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6656 ~ 6671
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c00839	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 Kawahara Yutaka, Takarada Wataru, Yamamoto Masaki, Kondo Yasuhito, Tashiro Kohji, Kikutani Takeshi	4. 巻 59
2. 論文標題 Fiber Structure, Tensile Behavior and Antibacterial Activity of Polylactide/Poly(butylene terephthalate) Bicomponent Fibers Produced by High-Speed Melt-Spinning	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Macromolecular Science, Part B	6. 最初と最後の頁 440 ~ 456
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00222348.2020.1741880	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 Wang Mengfan, Takahama Tomohiko, Tashiro Kohji	4. 巻 53
2. 論文標題 Crystalline Iodine Complexes of Amorphous Poly(vinyl acetate) as Studied by X-ray Diffraction, Vibrational Spectroscopy, and Computer Simulation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 4395 ~ 4406
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c00612	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 Yenpech Nattawat, Intasanta Varol, Tashiro Kohji, Chirachanchai Suwabun	4. 巻 11
2. 論文標題 Color and shape reversible, recoverable and repeatable mechanochromic shape memory polycaprolactone: a single material with dual functions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 91 ~ 101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9PY01525F	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 Jarayasakoolroj Piyawanee, Tashiro Kohji, Chinsirikul Wanee, Kerddonfag Noppadon, Chirachanchai Suwabun	4. 巻 304
2. 論文標題 Microstructural Analyses of Biaxially Oriented Polylactide/Modified Thermoplastic Starch Film with Drastic Improvement in Toughness	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecular Materials and Engineering	6. 最初と最後の頁 1970020 ~ 1970020
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/mame.201970020	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 Li Chensen, Hu Jian, Tashiro Kohji, Ren Zhongjie, Yan Shouke	4. 巻 25
2. 論文標題 Synthesis and Cyclization Induced Charge Transfer of Rectangular Bisterthiophenesiloxanes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 13701 ~ 13704
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201903462	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 Kodchakorn Kanchanok, Nimmanpipug Piyarat, Phongtamrug Suttinun, Tashiro Kohji	4. 巻 9
2. 論文標題 pH-induced conformational changes in histamine in the solid state	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 19375 ~ 19389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9RA03418H	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 Kawahara Yutaka, Yoshioka Taiyo, Minami Hideaki, Kuwabara Nobuo, Tashiro Kohji	4. 巻 18
2. 論文標題 Forcibly Spinning Using <i>Bombyx Mori</i> Silkworm Anesthetized by the Water Narcosis Treatment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Natural Fibers	6. 最初と最後の頁 419 ~ 429
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/15440478.2019.1623750	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 Phongtamrug Suttinun, Tashiro Kohji	4. 巻 52
2. 論文標題 X-ray Crystal Structure Analysis of Poly(3-hydroxybutyrate) β -Form and the Proposition of a Mechanism of the Stress-Induced β -to- α Phase Transition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 2995 ~ 3009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b00225	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 K. Tashiro, K. Kusaka	4. 巻 2
2. 論文標題 Disorder in Crystal Structures of Poly(vinyl Alcohol) and Its Iodine Complex as Revealed by Concerted WAXD/WAND Data Analysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 MLF Annual Report 2020	6. 最初と最後の頁 12 ~ 13
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 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 田代孝二、日下勝弘	4. 巻 63
2. 論文標題 X線・中性子線回折データの協奏的解析に基づく合成高分子結晶構造解析の新たな飛躍	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本結晶学会誌	6. 最初と最後の頁 273 ~ 279
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 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 田代孝二、日下勝弘	4. 巻 52
2. 論文標題 ポリビニルアルコールの結晶構造：ネバ エンディングストーリーへの終止符	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 中性子産業利用推進協議会季報四季	6. 最初と最後の頁 10～11
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 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 Tashiro Kohji	4. 巻 77
2. 論文標題 A Role of Taut Tie Chains in the Heterogeneous Stress Distribution and Mechanical Deformation Behavior of Synthetic and Natural Fibers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 88～117
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2115/fiberst.2021-0010	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 田代孝二	4. 巻 1
2. 論文標題 放射光利用WAXD/SAXS/Raman/FTIR同時測定系の開発と高分子材料への応用	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 公益財団法人科学技術交流財団「小角X線散乱による評価技術開発研究会」講演論文集	6. 最初と最後の頁 1～4
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 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 Kodchakorn Kanchanok, Nimmanpipug Piyarat, Phongtamrug Suttinun, Tashiro Kohji	4. 巻 299
2. 論文標題 Experimental confirmation of proton conductivity predicted from intermolecular hydrogen-bonding in spatially-confined novel histamine derivatives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 122182～122182
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2021.122182	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 該当する

1. 著者名 Tashiro Kohji, Yamamoto Hiroko, Kummara Sreenivas, Takahama Tomohiko, Aoyama Kouki, Sekiguchi Hiroshi, Iwamoto Hiroyuki	4. 巻 54
2. 論文標題 High-Electric-Field-Induced Hierarchical Structure Change of Poly(vinylidene fluoride) as Studied by the Simultaneous Time-Resolved WAXD/SAXS/FTIR Measurements and Computer Simulations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 2334 ~ 2352
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c02567	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 Wang Hai, Liu Dongtao, Cui Dongmei, Men Yongfeng, Tashiro Kohji	4. 巻 54
2. 論文標題 Effect of Methoxy Side Groups on the Crystal Structures of a Series of <i>Syndiotactic</i> Polymethoxystyrenes as Studied by the X-ray Diffraction Data Analysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 1881 ~ 1893
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c02577	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 該当する

1. 著者名 田代孝二	4. 巻 70
2. 論文標題 高分子固体階層構造の特質解明のために (ポリマーセレクト、第一回招待論文)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 高分子	6. 最初と最後の頁 41 - 56
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 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 Daisuke Tahara, Tran Hai Ninh, Hiroko Yamamoto, Kohji Tashiro	4. 巻 53
2. 論文標題 Metropolis Monte Carlo Simulation of Two-Dimensional Small-Angle X-ray Scattering Patterns of Oriented Polymer Materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 276 - 287
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b01522	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 Kohji Tashiro and Hiroko Yamamoto	4. 巻 11
2. 論文標題 Structural Evolution Mechanism of Crystalline Polymers in the Isothermal Melt-Crystallization Process: A Proposition Based on Simultaneous WAXD/SAXS/FTIR Measurements	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1316 - 1340
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym11081316	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 Taiyo Yoshioka, Takuya Tsubota, Kohji Tashiro, Akiya Jouraku, Tsunenori Kameda	4. 巻 10
2. 論文標題 A study of the extraordinarily strong and tough silk produced by bagworms	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1469 - 1479
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-09350-3	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14件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Kohji Tashiro
2. 発表標題 Structure and Phase Transitions of Biodegradable Polyesters
3. 学会等名 International Association of Applied Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Suttinun Phongtamrug, Kohji Tashiro
2. 発表標題 Hierarchical Structure Change in the Stress-induced alpha-to-beta Phase Transition of Highly-Oriented Poly(3-hydroxybutyrate)
3. 学会等名 International Conference of Biopolymers (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kohji Tashiro
2. 発表標題 Harmonic Combination of X-ray/Neutron Diffraction Techniques and Computer Science to Understand the Structure-Functionality Relation of Polymers
3. 学会等名 ICCST (International Conference for Computer Science and Technology) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田代孝二、日下勝弘、山元博子、田中伊知朗、大原高志、玉田太郎
2. 発表標題 X線および中性子回折データの統合的解析に基づくポリビニルアルコールおよびヨウ素錯体の結晶構造への乱れ概念導入
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Sreenivas Kummara、田代孝二
2. 発表標題 ナイロン6のX線結晶弾性率と応力不均一分布
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田代孝二、高濱智彦、Wang MengFan
2. 発表標題 ポリビニルアルコール = ヨウ素錯体型偏光板の内部構造
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田代孝二、山元博子、井口正俊、増永啓康、加部泰三
2. 発表標題 天然ゴムラテックスの引っ張り歪誘起結晶化現象に関する構造科学的考察
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田代孝二、田原大輔、Suttinun Phongtamrug
2. 発表標題 ポリ-3-ヒドロキシブチラート 相転移における構造変化：WAXS/SAXS測定およびモンテカルロシミュレーションに基づく考察
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山元博子、船城健一、増永啓康、Eamor M. Woo、田代孝二
2. 発表標題 ポリエチレン球晶の階層構造とラメラねじれ現象との関連性
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田代孝二・高濱智彦・Wang MengFan
2. 発表標題 ポリビニルアルコール偏光板におけるヨウ素錯体の構造に関する考察
3. 学会等名 第68回高分子年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Wang MengFan・高濱 智彦・田代 孝二
2. 発表標題 非晶性ポリ酢酸ビニルの結晶性ヨウ素錯体形成に関する構造科学的検討
3. 学会等名 第68回高分子年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田代孝二・増永啓康・加部泰三
2. 発表標題 広角X線回折測定用「穴あき」光子計数型検出器を導入した高分子階層構造研究のためのWAXD/SAXS同時測定システム構築
3. 学会等名 第68回高分子年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山元博子、船城健一、増永啓康、田代孝二、Eamor M Woo
2. 発表標題 ポリエチレン球晶におけるラメラねじれ構造の再検討
3. 学会等名 第68回高分子年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田代孝二
2. 発表標題 高分子の結晶相転移と階層構造変化
3. 学会等名 名古屋大学放射光シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Kohji Tashiro	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer Nature Singapore	5. 総ページ数 821
3. 書名 Structural Science of Crystalline Polymers: Basic Concepts and Practices	

1. 著者名 田代孝二(共著)	4. 発行年 2020年
2. 出版社 東京化学同人	5. 総ページ数 210
3. 書名 基礎高分子科学(第二版)	

〔産業財産権〕

〔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
研究分担者	山元 博子 (Yamamoto Hiroko) (10423592)	公益財団法人科学技術交流財団(あいちシンクロトン光センター、知の拠点重点研究プロジェクト統括部)・あいちシンクロトン光センター・技術研究員 (83914)	
研究分担者	Mengfan WANG (Wang MengFan) (30817862)	豊田工業大学・工学(系)研究科(研究院)・ポスドクトラル研究員 (33924)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------

タイ	Chiang Mai University	King Mongkut ' s Univ. Tech.	Chulalongkorn University	
中国	Dalian University of Technology	Beijing Univ. of Chemical Tech.		
インド	Chemical Laboratory			
米国	Florida State University			
ジョージア	Ivane Javakhishvili Tbilisi State Univ.			