

九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号:2003028A

BL番号:11

(様式第5号)

連続昇温および温度ジャンプによる高分子結晶の再組織化と結晶 化のX線小角散乱とX線広角回折その場観察(I)

In situ SAXS and WAXD observations of the structural change during the reorganization and crystallization of crystalline polymers on continuous heating and temperature-jump processes (I).

野崎 浩二・稲垣 美沙子・三小田 瑞月 NOZAKI Koji, INAGAKI Misako, and MIKODA Mizuki

山口大院創成科学

Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University.

- ※1 先端創生利用(長期タイプ)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(Ⅱ)、(Ⅲ)を追記 してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果 公開 {論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表}が必要です(トライア ル利用を除く)。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください(各実験参加機関より1人以上)。

1. 概要(注:結論を含めて下さい)

等温熱処理過程で進行するアイソタクチックポリプロピレン(iPP)結晶の $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移を広角 X 線回折その場観測で調べた。その結果、等温熱処理温度までの一定速度での昇温過程で $\alpha 1$ 相結晶の部分融解が進行し、その後の等温過程で $\alpha 2$ 相への再結晶化が進行することが確認された。実験においては、部分融解ステージと再結晶化ステージを分離して観測することに成功し、iPP の $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移が部分融解・再結晶化によって進行する可能性のある実験結果を示すことができた。

(English)

The $\alpha 1$ to $\alpha 2$ phase transitions of isotactic polypropylene (iPP) crystal proceeding during isothermal annealing were investigated by *in situ* WAXD. We showed that the partial melting of the $\alpha 1$ crystals occurs upon the heating to the isothermal annealing temperature, and the recrystallization to the $\alpha 2$ phase proceeds during the isothermal process. We succeeded to observe the partial melting stage and recrystallization stage respectively in present experiment. Furthermore, we also showed that the $\alpha 1$ to $\alpha 2$ phase transition of iPP crystal seems to proceed by the partial melting and recrystallization.

2.背景と目的

結晶性高分子では、通常、結晶化直後は分子が折りたたまれた準安定な状態の結晶が出現する。その後、昇温すると結晶の厚化、結晶領域の再秩序化、融解・再結晶化等のさまざまな再組織化過程が 競合し、物性に影響を与える。したがって、結晶性高分子の再組織化過程の理解は基礎科学的に重要 であることに加え、産業応用上も重要である。

高分子結晶の再組織化過程は初期の高次構造にも強く支配される。初期の高次構造は結晶化過程に よって形成される。したがって、結晶性高分子の物性の本質的な理解のためには、結晶化過程、その 後の昇温時に競合する種々の再組織化過程をその場観察し、それらと物性との間の相関を理解するこ とが必要となる。その場合、競合する複数の再組織化過程を可能な限り分離して観測することが有効 であり、高速昇温、温度ジャンプ、等温保持等の様々な温度変化過程を組み合わせる手法が、それを 可能とする。特に多くの場合、融解・再結晶化は、たくさんの結晶の一部の融解(部分融解)とその 後の再結晶化が逐次的に起こる現象であり、競合して観測される。

著者らは、2017年度までの先端創生利用(長期タイプ)^{1,2}において、アイソタクチックポリプロピレン(iPP)等の結晶性高分子について、温度ジャンプ法により広い過冷却領域での結晶化を実現し、結晶化中の結晶ラメラ厚の変化をX線小角散乱その場測定(*in situ* SAXS)により、また、結晶領域の再秩序化についてX線広角回折その場測定(*in situ* WAXD)により調べてきた。さらに、別の高速昇温熱測定により融解過程を観測し、高次構造と融解過程との関係を解析してきた^{3,4}。その際に、iPP結晶においては一次相転移の進行に昇温中の再組織化が関係するという興味ある実験結果が得られた。

本利用 I 期では、iPP 結晶の結晶化後の再組織化過程と一次相転移の関係について調べることを目 的とする。温度ジャンプ法や定速昇温法によってさまざまな熱処理過程を実現し、その際に起きる再 組織化と相転移進行を *in situ* WAXD で観測し、再組織化過程と相転移の関係を調べ、相転移進行の メカニズムを明らかにする。

iPP は融液からの降温によって結晶化する場合、α相に結晶化する。iPP のα相には分子の配列の秩 序性の違いによりαl 相とα2 相の存在が確認されている。比較的低温で結晶化する場合は配列秩序の 低い方のαl 相に、高温で結晶化する場合は配列秩序の高いα2 相に結晶化する。低温でαl 相に結晶 化した iPP 結晶は、その後、昇温するとα2 相に一次相転移することが知られている⁵。過去の我々の 研究により、iPP のαl→α2 相転移は、昇温中に進行する高分子結晶の典型的な再組織化過程の一つで ある融解・再結晶によって進行することが推測される実験結果を得ている。

高分子結晶の一次相転移は結晶化を中心に多くの研究がなされている。その結果、金属や低分子等の他の物質系の一次相転移と同等に説明できる部分と長く繋がった巨大な分子という高分子の特性から生じる高分子固有の現象として理解される部分の両方がある。結晶化以外の他の一次相転移進行についても、他の物質系と統一的に説明できる部分と高分子の特殊性を考慮しなければ説明できない部分の存在が予想される。iPPのα1→α2相転移は融解・再結晶化によって進行するとすれば、融解・再結晶化による相転移進行は高分子結晶が長く繋がっているという特性に起源を発する現象であると考えられ、高分子結晶に特有な一次相転移進行として興味がもたれる。

前述したように、iPP の α 1→ α 2 相転移進行を理解するためには、結晶の厚化、融解・再結晶等の複数の再組織化過程を分離し、それぞれをある程度制御した状況で相転移進行を観測する必要がある。特に融解・再結晶化によって相転移が進行するのであれば、融解と再結晶化のそれぞれの過程も可能な限り分離できるような状況で相転移進行を観測できれば研究の目的を達成するための有力な手法となる。そこで、本研究では、高速昇温、等温保持、温度ジャンプなどの温度制御を組み合わせて、通常は競合する再組織化過程を可能な限り分離し、各過程での相転移と再組織化過程による構造変化を*in situ* WAXD と*in situ* SAXS によってその場観察する。得られた結果から相転移進行のメカニズムの詳細を明らかにする。

高分子の結晶化の研究に関しては、中間状態を経由した2ステージの相転移による結晶化の進行が 予想されたり、実際に実験的に明らかにされたりするいくつかの例が見られる。その際に、強度の強 い光源を用いた種々のその場観察が効果的に活用されている。本研究も複数のステージで進行する高 分子結晶の相転移研究の一例であり、結晶化をはじめとした高分子結晶の一次相転移の研究として興 味がもたれる。

3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

試料には重量平均分子量*M*w = 240,000、分子量分布*M*w/*M*n = 4.4、立体規則性[*mmmm*] =0.978のアイ ソタクチックポリプロピレンを用いた。初期試料は融液から結晶化させた球晶で構成される試料 (球晶試料)と融液から急冷して得たメソフェーズを熱処理することによって得られるノジュール 構造によって構成される試料(ノジュール試料)の2種類を準備した。ノジュール試料は微小結晶子 と非晶領域が連なった構造であり、同一分子鎖がいくつかの微小な結晶子と非晶領域を貫通してい ると考えられている。球晶試料およびノジュール試料の両方とも初期状態ではα1相である。

初期試料をFig. 1に示すホットステージを用いて、Fig. 2のように一定の昇温速度 β =10°C/minで目的の等温熱処理温度 T_a =155-164°Cまで昇温し、その後 T_a で等温維持する等温熱処理過程を実現し、*in situ* WAXDでその過程中の構造変化を観測した。*in situ* WAXDはSAGA-LSのBL11で行った。X線のエネルギーは8.0 keV、カメラ等は約80 mm、検出器にはPILATUSを用いた。得られた2次元WAXD像を円環平均して $I = 2\theta$ のデータに変換した。



Fig.1 ホットステージ(温度ジャンプステージ)

本来は2つのステージを用いた温度ジャンプ機能を有するが、今回の実験に おいては温度ジャンプ機能は使用せず観察側のステージのみ使用した。



4.実験結果と考察

(1) iPP の α 1 相と α 2 相の WAXD プロファイル

iPP のα1 相とα2 相の結晶内での分子配列は類似しており、両方ともに単位格子は単斜晶系で格子 定数もほぼ同じである。したがって、WAXD プロファイルで観測される Bragg 反射のピークもほぼ 同じ散乱角となる。それぞれの空間群は分子配列の秩序性の違いを反映してα1 相は *C2/c*、α2 相は *P2*₁/*c* であるとされる。

Fig. 3 は 8.0 keV の X 線 (λ =1.55 Å) で測定した iPP の α 1 相と α 2 相の典型的な WAXD プロファイ ルである。結晶性の相違により Bragg 反射ピークの幅に違いがあるが、Bragg 反射ピークの位置には 大きな違いはない。決定的な違いは C 底心の消滅則に相当する h + k = odd の Bragg 反射の有無であ り、 α 2 相には $\overline{1}61, \overline{2}31$ 反射が観測されるが α 1 相には観測されない。以降、両者の区別はこの Bragg 反射の有無で判断する。さらに、 α 2 相の分率は $\overline{1}61, \overline{2}31$ の相対強度によって判断できる。(分率を定量 的に導出する際にはこの反射の積分強度と他の反射の積分強度、および、構造因子を用いて導出す る。)



Fig. 3 iPP の α 1 相と α 2 相の WAXD プロファイル(8.0 keV)

(2) 一定昇温中の WAXD プロファイルの温度依存性

等温熱処理過程における iPP の α 1→ α 2 相転移の進行を観測する前に、一定昇温速度 10°C/min で試料が融解まで昇温したときの相転移進行を調べるために WAXD プロファイルをその場観測した。初期試料に球晶試料を用いた場合とノジュール試料を用いた場合をそれぞれ Fig. 4(a)と 4(b)に示す。両方の試料ともに 120°C では α 2 相のみに出現する $\overline{161}$, $\overline{231}$ 反射は観測されない。試料は α 1 相状態である。初期試料に球晶を用いた場合(Fig. 4(a))は試料が完全に融解する 167.2°C まで $\overline{161}$, $\overline{231}$ が観測されない。したがって、10°C/min で昇温する場合、 α 1→ α 2 相転移はほぼ進行しない。一方で初期試料にノジュール試料を用いると 152°C 以上で $\overline{161}$, $\overline{231}$ 反射がわすかに出現する。結晶の一部が α 2 相に相転移する。その後、166.4°C で試料は完全に融解する。



Fig. 4 一定昇温速度 10℃/min で iPP の(a):球晶試料と(b):ノジュール試料を融解 するまで昇温したときの WAXD プロファイルの温度変化

Fig. 5 に 10°C/min で一定昇温中の 110 反射のピーク強度とピーク半値幅(FWHM)の温度変化を球晶 試料とノジュール試料についてそれぞれ示す。球晶試料の場合、ピーク強度は 120°C から 156°C 程 度まで徐々に減少する。156°C 以上ではピーク強度は急激に減少し始め 167°C で強度は 0 になる(完 全に融解する)。ピークの半値幅も融解直前の 160°C まで徐々に減少し、その後、試料が完全に融解 するまではほぼ一定となる。以上の結果は以下のように解釈できる。球晶試料の場合、156°C までは 熱揺らぎの増加、あるいは、微小な結晶が融解することによって反射のピーク強度が減少する。一方、 同じ温度範囲ではピーク半値幅は徐々に減少する。これは、結晶領域内の再秩序化によるものと考え られる。156°C 付近からは試料の本格的な融解が開始し始める。高分子結晶の場合、分子量や結晶の 大きさ(結晶ラメラ厚) に分布がある。広い温度範囲で融解の進行が観測されるが、これは分子量分 布や結晶の大きさの分布のためである。高分子結晶に見られる再結晶化のうち、結晶領域の再秩序化 は比較的低温から起き始め、結晶が不安定になる融解温度よりも前に停止する。

ー方でノジュール試料の場合、ピーク強度は 146℃ までは増加する。その後、減少に転じ、150℃ から著しく減少し始め、166℃ で強度は 0 になる(完全に融解する)。本格的な融解開始温度は球晶よりも数 \mathbb{C} 程度低い。ピーク半値幅については、120℃ では球晶試料の 1.5 倍ある。温度上昇に伴ってピーク半値幅は著しく減少する。しかし、155℃ から一旦増加に転じ、球晶試料と同様 160℃ 以上では一定になる。(融解直前に半値幅が急上昇しているが、ピークが小さいため精度が低い。)低温領域のピーク強度の増加は、同じ温度域での半値幅の急激な減少と合わせると、ノジュール構造内の結晶子同士の融合が小規模な部分融解・再結晶化によって進行していることによると考えられる。150℃ 以上でピーク強度が減少し始めることは融解開始に相当する。150℃ 以上でもピーク半値幅の減少は継続しており、これは結晶子同士の融合の継続や球晶同様の結晶領域の秩序化の進行によって説明できる。156℃ 以上のピーク半値幅の増加については、格子定数 b がわずかに小さいa2 相が共存し始めること、見かけの半値幅が広がることによる。再結晶化によって、結晶領域内が秩序化していない結晶が生成した結果、半値幅が増加する可能性がある。ノジュール構造の場合、この温度域ではわずかながらa2 相の出現が確認されている。昇温中に起こる部分融解後に逐次的に開始する再結晶化が球晶よりも顕著である可能性がある。



Fig. 5 iPP の球晶試料とノジュール試料を昇温速度 10°C/min で昇温したときの 110 Bragg 反射のピーク強度とピーク半値幅の温度変化

(3) 等温熱処理過程における WAXD プロファイルの変化

Fig. 6(a)-(c)に iPP 球晶試料を 10°C/min で T_a = 164°C まで昇温(Fig. 6(a))し、T_a = 164℃ で等温熱処理(Fig. 6(b), 6(c))を行ったときの WAXD プロ ファイルの変化を示す。Fig. 7(a), (b)は WAXD プロファイルの変化から得ら れた110反射のピーク強度とピーク半 値幅の変化である。164℃ までの昇温 中 (Fig.6(a), Fig.7(a)) は融解までの昇 温の場合(Fig. 4(a))同様、すべての Bragg 反射ピークの強度が徐々に減少 する。155℃以上では Bragg 反射強度 が著しく減少をし始める。155℃以上 で本格的な融解が進行することを表 している。結晶領域の再組織化を表す 110 反射のピーク半値幅の減少は、 160℃付近まで継続し、その後停止す る。一方、高散乱角側にはα2相のみに 観測される161,231反射はほとんど観 測されない。つまり、昇温中は α 1 \rightarrow α 2 相転移は確認されない。

等温過程(Fig .6(b), (c)と Fig.7(b))に 入ると、50s以降ですべての Bragg 反 射の強度が増加に転じる。これは再結 晶化が開始したことを意味している。 再結晶化は T_a=164℃ 到達後 25 min 間 継続する。このとき、110 反射のピー ク半値幅は、等温熱処理過程初期はほ ぼ一定であるが、長時間経過するとわ ずかに増加する。半値幅の増加はピー ク強度の増加が停止する t = 25 min 以 降も継続する。この半値幅増加の起源 については、格子定数 b のわずかな小 さいα2相の分率の増加に伴い、見かけ の半値幅が増加するためであると推 測される。現在のところ不明である。 ここで、再結晶化が開始する t=50 s 以 降、高散乱角側で161,231反射の出現 が確認される。その後、時間が経過す ると161,231反射の強度は増加する。





再結晶化過程において α 2 相が生成していることが明らかである。以上のように、等温熱処理過程に おける T_a までの昇温中は WAXD プロファイルの変化からは顕著な再結晶化は観測されない。そのと きには α 1→ α 2 相転移も観測されない。おそらく、昇温中に起きる結晶の部分融解後には逐次的な再 結晶化が少なからず進行する可能性があるが、球晶試料の場合はその影響が極めて小さいと考えられ る。 T_a 到達後の等温過程になると再結晶化の進行が支配的になり、再結晶化とともに α 2 相の生成も 確認される。本実験で実施した等温熱処理過程は部分融解ステージと再結晶化ステージを分離して観 測することに成功した。さらに、等温熱処理過程の場合、 α 1→ α 2 相転移が初期試料中の α 1 相の融解 と α 2 相への再結晶化で進行している可能性が高いことが明らかになった。



Fig. 7 iPP 球晶試料を T_a = 164℃ で等温熱処理したときの(a): 10℃/min での昇温中、
(b): 等温過程の 110 Bragg 反射のピーク強度とピーク半値幅の変化

Fig.8 に iPP 球晶試料を 10°C/min で *T*_a = 158°C まで昇温し、*T*_a = 158°C で等温熱処理を行ったとき の WAXD プロファイルの変化を示す。定性的には *T*_a = 164°C と同様の結果である。等温過程に入っ てから 50 s 付近からは再結晶化も観測され、α2 相の出現も確認される。しかし、昇温中の部分融解 ステージにおける部分融解量が *T*_a = 164°C と比較すると少なく、再結晶化ステージの再結晶化量も少 ない。さらに、α2 相の161, 231反射の強度が小さい。再結晶化中のα2 相の生成量が少なく、その結果 採取的な a2 相の分率が低い。他の *T*_aの実験結果を合わせると、再結晶化ステージにおけるα2 相の分 率は *T*_aが高いほど高くなる傾向になる。この実験事実は、結果的にα1→α2 相転移進行の *T*_a依存性と いう形で現れる。



Fig. 9(a)-(c)に iPP ノジュール試料を 10° C/min で $T_a = 162^{\circ}$ C まで昇温(Fig. 9(a))し、T_a = 162°C で等温熱処理(Fig. 9(b), 9(c))を行ったときの WAXD プロフ ァイルの変化を示す。Fig. 10(a), (b)は WAXD プロファイルの変化から得られ た 110 反射のピーク強度とピーク半値 幅の変化である。昇温中(Fig.9(a), Fig.10(a)) は、すべての Bragg 反射ピー クの強度が一旦増加する。150℃以下の ある温度から Bragg 反射強度が減少を し始める。これは試料の部分融解が開 始したことを表している。その後、 150℃以上で本格的な融解が進行する。 球晶試料と比較すると数 ℃ 低い。150℃ 以下のピーク強度が増加している温度 域で結晶領域の再組織化を表す 110 反 射のピーク半値幅は減少する。この温 度域ではノジュール結晶中の結晶子の 融合による再組織化が進行していると 推測される。半値幅の減少は 160℃ 付 近まで継続し、その後停止する。一方、 高散乱角側にはα2 相のみに観測される **161**, **2**31反射が 152℃ 以上でわずかに出 現する。つまり、昇温中もα1→α2 相転 移がわずかに進行する。10℃/min での 昇温中、球晶試料では部分融解ステー ジが主に進行するが、ノジュール試料 の場合は、昇温中の再結晶化ステージ が球晶試料よりも比較的多く進行する と考えればこの実験事実は説明でき る。

等温過程に入ると、Bragg 反射の強度 が著しく増加し始める。これは再結晶 化の進行を示す結果である。さらに、再 結晶化は *t* = 720 s 程度で完了する。ノ ジュール試料の場合、再結晶化の進行 が球晶試料よりも著しい。一方、高散乱 角側ではα2 相のĪ61, 231反射の強度が 増加する。球晶試料と同様に等温過程 に入ってから再結晶化が進行し、その 際にはα2 相に再結晶化する。その一連



Fig. 9 iPP ノジュール試料を T_a = 162℃ で等温熱処理 したときの(a): 10℃/min での昇温中、(b): 等温過程 (初期)、(c): 等温過程(長時間)の WAXD プロファ イルの変化

の現象がα1→α2相転移の進行として解釈される。

Fig. 11 に iPP ノジュール試料を 10°C/min で $T_a = 158$ °C まで昇温(Fig. 11(a))し、 $T_a = 158$ °C で等温熱 処理(Fig. 11(b))を行ったときの WAXD プロファイルの変化を示す。定性的な傾向は $T_a = 162$ °C の場合 と同じであるが、昇温中の部分融解ステージでの部分融解量は $T_a = 162$ °C よりも少ない。しかしなが ら、球晶試料の場合とは異なり、再結晶化ステージにおける再結晶化量と α 2 相の再結晶化量は多い。 158°C においても α 1→ α 2 相転移進行は明確に確認できる。



Fig. 10 iPP ノジュール試料を *T*_a = 162℃ で等温熱処理したときの(a): 10℃/min での 昇温中、(b): 等温過程の 110 Bragg 反射のピーク強度とピーク半値幅の変化



Fig. 11 iPP ノジュール試料を T_a = 158°C で等温熱処理したときの(a): 10°C/min での昇 温中、(b): 等温過程の WAXD プロファイルの変化

Fig. 12 に iPP の球晶試料とノジュール試料をさまざまな温度 T_a で等温熱処理を行ったときの 110 反射のピーク強度変化を示す。すべての実験データは 120℃ のピーク強度で規格化されている。 10℃/min での昇温中のピーク強度変化は各試料、各 T_a の実験において 1 つの線によくのっており、 再現性が確認される。 T_a に到達時のピーク強度は各試料において T_a が高いほど小さくなる。これは T_a 到達までの部分融解量が T_a が高いほど多いことを示している。球晶試料とノジュール試料を比較 するとノジュール試料の方が T_a に到達した時点の強度が高い傾向にある。これは、昇温中に進行す る再組織化の違いによるものであり、ノジュール試料の方が再組織化が著しいことによると考えられ る。一方、等温過程に入ってからのピーク強度の増加は球晶試料とノジュール試料で大きく異なる。 ノジュール試料の方が 300 s 間の再結晶化量が多い。これは Fig. 7 の球晶試料の T_a = 164℃ 比較の比較から、ノジュール試料の方が再結晶化の速度が速いことに よると推測される。今後は、初期試料の高次構造の影響について詳細を調べる予定である。



Fig. 12 iPP 球晶試料とノジュール試料をさまざまな温度 T_a で等温熱処理したときの (a): 10°C/min での昇温中、(b): 等温過程の 110 反射のピーク強度の変化

5. 今後の課題

以上のように、I期の実験において、等温熱処理過程では iPP のα1→α2 相転移が昇温中のα1 相結 晶の部分融解とその後の等温過程でのα2 相への再結晶化によって進行している可能性を示す実験結 果を得た。これは一定昇温と等温保持過程を活用し、部分融解ステージと再結晶化ステージを分離し て観測することに成功した結果である。今後は、昇温速度依存性、さらには、部分融解ステージの進 行温度と再結晶ステージの進行する温度を異なる温度とした実験を行う。さらに、これらの実験結果 に *in situ* SAXS による再組織化のその場観測結果を組み合わせ、相転移進行の全貌を明らかにすると ともに、高次構造依存性についても考察する。

6. 参考文献

1. 野崎浩二, et al, Saga-LS 2016 年度 先端創生利用(長期タイプ)課題 1604027A

2. 野崎浩二, et al, Saga-LS 2017 年度 先端創生利用(長期タイプ)課題 1702008A

3. Akihiko Toda, Ken Taguchi, Koji Nozaki, Tetsuya Fukushima, and Hironori Kaji, "Superheated melting kinetics of metastable chain-folded polymer crystals", accepted in Cryst. Growth Des. (2018).

4. Akihiko Toda, Ken Taguchi, Gaku Kono and Koji Nozaki, "Crystallization and melting behaviors of poly(vinylidene fluoride) examined by fast-scan calorimetry: Hoffman-Weeks, Gibbs-Thomson and thermal Gibbs-Thomson plots", Polymer 169, 11-20 (2019).

5. 例之ば Masahiro Naiki*, Tetsuyoshi Kikkawa, Yasuaki Endo, Koji Nozaki, Takashi Yamamoto, and Tetsuhiko Hara, "Crystal Ordering of α Phase of Isotactic Polypropylene", Polymer 42, 5471-5477 (2001).

7. 論文発表・特許(注:本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

8. キーワード(注:試料及び実験方法を特定する用語を2~3) アイソタクチックポリプロピレン、相転移、その場観測 9.研究成果公開について(注:※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

論文(査読付)発表の報告
(報告時期: 2023 年 3 月)