3. 材料科学分野におけるマルチプローブ研究

SANSとSAXSを利用した流動と
変形による高分子結晶化研究京都大学化学研究所 金谷利治, 高橋伸明, 井上倫太郎, 西田幸次
山形大学大学院理工学研究科 松葉 豪

Toshiji KANAYA, Nobuaki TAKAHASHI, Rintaro INOUE, Koji NISHIDA and Go MATSUBA: Flow and Deformation-induced Polymer Crystallization by SANS and SAXS

We have reviewed our two recent works on flow and deformation-induced polymer crystallization revealed by complementary use of SANS and SAXS. The first topic is elongation-induced crystallization of polyethylene just below the nominal melting temperature, focusing on the role of molecular weight, and the second one is inner structure of flow-induced precursor of isotactic polystyrene above the nominal melting temperature using microbeam SAXS and WAXS.

1. はじめに

ポリエチレン, ポリプロピレン, ポリスチレンなどのような合成高分子はモノマーが一次的に多数連結しており, その結晶化挙動は低分子のそれとは大きく異なる.¹⁾ 最近では分岐した高分子や櫛型の高分子などもあるが, 本稿では一次元に連結したものを扱う. 同じポリスチレンでもタクティシティー[†]により, 結晶化するものやまったく結晶化しないものもあるが, ここでは結晶化する高分子について述べることにする. 熔融状態では長い高分子鎖は絡み合っており, 流動挙動は粘性と弾性の両方を示し, いたって複雑である.²⁾ このような高分子鎖が融点以下の温度におかれると結晶する. しかし, 絡み合いをほぐして結晶化することは通常の結晶化条件では困難であり, 必ず非晶部分が残る. 結晶化度は結晶化条件や高分子の種類により大きく異なるが, 10~60%程度である. 静置場で結晶化させると厚さ10~20 nm程度の板状ラメラ晶となり, 非晶部分とラメラ晶がいくつも重なったようなスタッキング構造をとり, さらにそれらが集まってマイクロメートルスケールの球晶を形成する. このように, 高分子結晶は非常に広い空間スケールで階層的な構造を形成するのが特徴である.

高分子結晶化のもう1つの特徴は外場, 特に流動や変形の影響を大きく受けることである. 高分子融体に流動

を印可すると, 高分子鎖は伸長し, 配向する. その状態で結晶化を起こさせると結晶核生成が促進される(配向誘起結晶化)と同時に配向した結晶が生成する. もし, すべての高分子鎖を完全に引き延ばし, 配向させて結晶化することができれば, 鎖方向の弾性率, 強度は非常に強くなり, 理論的には鉄より強い高分子材料の創製が実現することになる. そのため, 学術および産業応用的観点の両方から多くの研究がなされてきた.³⁾⁻⁸⁾ 今では, 最も簡単な構造をもつポリエチレンや液晶構造をとる一部のポリアミドでは, 高弾性・高強度の繊維がすでに生産されている. その高次構造はシシケバブ構造と呼ばれるモルホロジーを有している. シシケバブ構造とは, 伸張鎖結晶(シシ)が芯となり, その回りに折りたたみ鎖ラメラ晶(ケバブ)が周期的にエピタキシー成長した構造であり, その構造が高弾性率・高強度の起源と考えられている. そのためシシケバブ生成機構に関する研究が多くなされたが, まだまだ不明な点が多い. その大きな理由の1つは, シシケバブ構造は非常に広い空間スケールで階層的構造をとり, 1つの実験方法だけではその全容を明らかにできないことである. 同時に, シシケバブ構造生成に関しては, 非常に多くの因子(分子量, 分子量分布, 結晶化温度, 流動の種類, 流動速度, 流動ひずみなど)が関係していることも解明が遅れている理由である. 最近の量子ビームの発展を背景に, われわれは10年来この問題に取り組んで, いくつかの成果を出すことができた. 以前に書いたレビュー⁹⁾では, シシケバブ生成における流動速度や流動ひずみの影響, 融点直上での延伸過程における高分子量成分の役割, 融点以上で生成するシシケバブ前駆体についてのわれわれの研究結果を

[†] タクティシティーとは, ビニル型高分子を平面ジグザグに延ばしたときの置換基の並び方により決まる. 置換期が常に同じ方向に出ているものをイソタクチック, 交互に違う方向に出ているものをシンジオタクチック, ランダムに出ているものをアタクチックと言う. 少数の例外を除いて, アタクチック高分子は結晶化しない.

まとめた。本稿では、その後の進捗の一部である融点直下での延伸結晶化¹⁰⁾ および融点以上で生成するシシケバブ前駆体の内部構造¹¹⁾ について、小角中性子散乱および小角・広角放射光X線散乱の結果を中心にわれわれの成果をまとめることにする。^{††}

2. 実験

試料としてポリエチレン (PE) およびアイソタクチックポリスチレン (iPS) を用いた。PEについては、分子量 $M_w = 600,000$ の重水素化PEおよび分子量 $M_w = 58,000$, $100,000$, $300,000$, $1,000,000$, $2,000,000$ の軽水素化PEを用いた。重水素化PEに各分子量の軽水素化PEを3重量%だけ混合したものを試料とした。iPSは分子量 $M_w = 400,000$ のものを用いた。

小角放射光X線散乱測定 (SAXS) は西播磨にあるSPRING-8のBL40B2で行い、マイクロビームを用いた実験はSPRING-8のBL40XUで行った。マイクロビームのサイズは半幅で $5\ \mu\text{m}$ である。小角中性子散乱 (SANS) は、東海村原子力研究開発機構の3号炉の小角散乱装置SANS-UおよびJ-PARC/MLFの小角散乱装置TAIKAMで行った。その他、実験の詳細に関しては、原報^{10), 11)} を参照されたい。

3. 結果と考察

3.1 融点直下での延伸結晶化—高分子量成分と低分子量成分の役割

融点直上のPEの延伸結晶化における高分子量成分の役割を調べるために以前に次のような実験を行った。⁶⁾ すなわち、重水素化低分子量PE ($M_w = 58,600$) に超高分子量ポリエチレン ($M_w = 2,000,000$) を2.8重量%混合し、融点直上で延伸した試料を準備し、その小角中性子散乱と小角X線散乱の相補測定を行った。その結果、シシケバブ構造においては、高分子量成分がシシに非常に多く含まれ、ケバブは主に低分子量成分で形成されていることが明らかになった。この理由は以下のように考えられる。溶融状態からシシケバブを生成させるには、試料を延伸する力を各高分子鎖に伝え、高分子鎖が伸長しなければならない。そのためには高分子鎖が絡み合っている必要があるが、多すぎる絡み合いは伸張を妨げる。すなわち、絡み合いは必要であるが、なるべく少ないほうがよいことになり、高分子鎖のオーバーラップ濃度の3倍程度の高分子鎖同士の適度な絡み合いが必要である。⁷⁾ よって、低濃度の超高分子量成分が有効に鎖の伸張を助け、シシには超高分子量成分が多く含まれることになる。

^{††} 高分子を静置場で結晶化させると厚さ $10 \sim 20\ \text{nm}$ のラメラ晶を形成する。その融点を通常の融点 (nominal melting temperature) と呼ぶが、表面エネルギーのため無限大のサイズをもつ結晶の融点 (平衡融点, equilibrium melting temperature) に比べ低い。

図1 SANSとSAXSの相補利用により明らかになった延伸ポリエチレン試料のシシケバブ構造模式図。(Schematic representation of shish-kebab in drawn polyethylene revealed by complementary use of SANS and SAXS.) 簡単化のため非晶低分子量成分とケバブの一部は省略してある。

また、SANS, SAXSのデータの定量的解析により、図1に示すようなシシケバブ構造が明らかとなった。すなわち、直径約 $2\ \mu\text{m}$ 、長さ $12\ \mu\text{m}$ の大きな配向物が存在し、その中に主に超高分子量成分で形成された直径が約 $9\ \text{nm}$ の伸張鎖結晶とエピタキシー的に成長したが存在することが明らかになった。

われわれの論文⁶⁾ が出版された同じ年の同じ月、まったく異なる結果が重水素化アイソタクチックポリプロピレンと軽水素化アイソタクチックポリプロピレンのブレンドの中性子小角散乱の結果を基に提出された。¹²⁾ すなわち、低分子量成分がシシに多く含まれるというのがこの論文の結論であった。高分子の種類も結晶化条件も異なるので、同じ土俵で議論することには無理があるが、少なくともシシに多くの低分子量成分が含まれる場合があることを示している。

われわれもPEについて、このようなことが起こるのかどうか、またシシケバブ生成過程はどのようなもので、各分子量がどのような働きをするかを明らかにするために、新たな実験¹⁰⁾ を行った。マトリックスである重水素化PE ($M_w = 600,000$) に超高分子量の軽水素化PE ($M_w = 2,000,000$) を3重量%ブレンドしたものを試料とし、 125°C という融点 ($= 132^\circ\text{C}$) 直下の温度で、延伸速度 $6\ \mu\text{m}/\text{秒}$ で延伸し、SANSとSAXS時間分割測定を行った。図2に延伸過程の2D SANSとSAXSパターンの時間発展を示した。図中 λ は延伸倍率で、試料の長さ l と初期長さ l_0 の比である。まず、SAXSパターンを眺めてみる。未延伸状態 ($\lambda = 1$) から延伸に伴い丸い円形

図2 各延伸倍率 λ における重水素化PE ($M_w = 600,000$) と軽水素化PE ($M_w = 2,000,000$, 3 wt%) ブレンドの2D SANSとSAXSのパターン。(2D SANS and SAXS pattern from blend of deuterated PE ($M_w = 600,000$) and hydrogenated PE ($M_w = 2,000,000$) at various drawing ratio.)

図3 重水素化PE ($M_w = 600,000$) と軽水素化PE ($M_w = 2,000,000$, 3 wt%) ブレンドの長周期と長周期ピーク強度の各延伸倍率 $R_D (= \lambda)$ 依存性。(Long period and long period peak intensity of blend of deuterated PE ($M_w = 600,000$) and hydrogenated PE ($M_w = 2,000,000$) as a function of drawing ratio.)

の散乱パターンから横長の楕円のパターン ($\lambda = 1.2$) になりラメラ晶が延伸方向に垂直に配向を始めることがわかる。延伸を続けると延伸方向の上下に2スポットパターンが現れ ($\lambda = 2.4$)、ラメラ晶が延伸方向に対してほぼ垂直に並ぶ(ケバブの生成)ことがわかる。さらに延伸すると ($\lambda = 8.0$) ではラメラ晶(ケバブ)が消失している。次にSANSの結果を見てみると、 $\lambda = 1.8$ 程度まではSAXSとさほど大きな差異はないが、 $\lambda = 2.4$ で延伸方向の上下に見られるケバブ由来の2スポットの散乱に加え、SAXSでは観察されない延伸方向に垂直なシシ由来のストリーク状散乱が観察される。これは、水素化PEがシシに含まれることを意味する。さらに、 $\lambda = 8.0$ ではSAXS同様ケバブは観察されないが、SANSではシシに対応するストリーク状散乱が観測された。これらのデータより、延伸過程における高分子構造の変化について多くのことが議論できるが、それは原報¹⁰⁾に譲るとして、ここで最も強調したいことは、延伸過程におけるケバブ

図4 延伸過程におけるケバブからのシシへの高分子鎖の取り込みの模式図。(Schematic representation of merging process of polymer chains from kebab to shish during drawing.)

の消滅である。図3に延伸過程におけるケバブに由来する長周期の大きさと散乱ピーク強度をプロットした。長周期は延伸初期に大きくなり、ラメラ間隔が増大することを示している。その後減少に転じるが、これはラメラ晶の分裂によると考えられる。注目すべきは、ラメラ晶(ケバブ)の分裂に従い散乱強度が急激に減少し、延伸倍率 $\lambda = 5.0$ 程度ではラメラ晶からの散乱が消失していることである。すなわち、延伸過程においてケバブ中の高分子鎖がシシに徐々に取り込まれていくことを示している。同様の報告がゲル延伸により製造されたポリエチレン繊維についてもなされている。¹³⁾ ここで予想されるケバブからのシシへの高分子鎖の取り込みの模式図を図4に示す。

融点直下の高分子固体フィルム中でケバブからシシに高分子鎖が取り込まれる際にどのようなことが起こるかを考察する。固体フィルム中では高分子鎖は絡み合い、かついくつかのケバブを貫いていると考えられる(図4a)。絡み合いの数やケバブを貫通している高分子鎖の数は、高分子量成分の鎖のほうが低分子量鎖に比べて多いことは容易に考えられる。この状態で延伸するとケバブ中の高分子鎖がシシに取り込まれるが、取り込まれるためには高分子鎖は、絡み合いをすり抜け、またケバブから引き抜かれなければならない。延伸温度125℃はポリエチレンの結晶分散温度¹⁴⁾より高いため、鎖は結晶から抜け出すことが可能である。この状況では低分子量の高分子鎖のほうが絡み合いの数は少なく、またケバブから容易に引き抜かれるため、シシに取り込まれやすいことが予想できる。また、延伸速度が遅いほど、高分子鎖はラメラから容易に抜け出すことができる。すなわち、予想をまとめると、(i) 低分子量の高分子鎖のほうがケバブからシシに取り込まれやすく、また(ii) 延伸速度が遅いほどより多くシシに取り込まれることになる。

この予想を確かめるために、重水素化PE ($M_w = 600,000$) に種々の分子量の軽水素化PE ($M_w = 58,000$,

図5 重水素化PE ($M_w = 600,000$) と軽水素化PE ($M_w = 2,000,000$ および 58,000, 3 wt%) のブレンドの延伸速度 $6 \mu\text{m/s}$ および 2.4 cm/s の場合における延伸倍率 $\lambda = 6$ の2D SANSとSAXSパターン. (2D SANS and SAXS patterns from blend of deuterated PE ($M_w = 600,000$) and hydrogenated PE ($M_w = 2,000,000$) at drawing ratio of 6 for two drawing rates of $6 \mu\text{m/s}$ and 2.4 cm/s)

100,000, 300,000, 1,000,000, 2,000,000) を3重量% ブレンドしたものを 125°C で延伸速度 $6 \mu\text{m/s}$ および 2.4 cm/s の2つの速度で延伸した.¹⁵⁾ 延伸倍率 $\lambda = 6$ の際の2D SANSとSAXS散乱パターンを分子量 $M_w = 2,000,000$ と58,000の軽水素化PEについて, 延伸速度 $6 \mu\text{m/s}$ および 2.4 cm/s の場合について図5に示した. SAXSではほとんど差は見られず, 軽水素化ポリエチレンは全体の結晶モルフォロジーにはほとんど影響を与えていないことがわかる. 一方, SANSでは分子量および延伸速度で明瞭な差異が観測された. 高分子量成分 $M_w = 2,000,000$ と低分子量成分 $M_w = 58,000$ を比べると, どちらの延伸速度でも低分子量 $M_w = 58,000$ のほうがシシに対応するストリーク状の散乱が強く現れている. また, 同じ分子量で比べると, $M_w = 2,000,000$ ではほとんど差がないが, $M_w = 58,000$ では明らかに遅い延伸速度のほうがストリーク状の散乱は強い. すなわち, 定性的にはあるが, 上記の予想が確認できた.

本研究の発端となったポリエチレンとアイソタクチックポリプロピレンのシシケバブ形成における分子量の役割の相違¹²⁾ について, 言及しておく. ポリエチレンとアイソタクチックポリプロピレンは, 同じ結晶化挙動を示す訳ではないし, また本実験の結晶化の条件はKimataら¹²⁾ のそれとも異なるので, 本実験がKimataらの結果を説明している訳ではない. ここで言えることは, 以前に報告したように, 融点直上の延伸過程では超高分子量成分がシシに多く含まれるが, 結晶化条件を変えると低分子量成分がシシに多く含まれることも起こりえるということである.

3.2 通常の T_m 以上の流動結晶化前駆体の構造とその役割前駆体

融点直上の延伸結晶化物の高次構造解析より, 伸張鎖結晶と思われるナノメートルスケールのシシに加え, マイクロメートルスケールの配向構造部が存在すること

図6 (a) 250°C で生成させたiPS配向物の 210°C でのアニール, および(b)その後の昇温過程. ((a) annealing process at 210°C for oriented objects prepared at 250°C , (b) heating process afterward.) 上段は偏光顕微鏡像, 下段は2D SAXSパターン.

が明らかになった(図1参照). また, 図6aに示すようにiPSの通常の融点 $T_m (= 223^\circ\text{C})$ より高い 250°C でせん断流動をパルス的に印可すると同様のマイクロメートルスケールの配向物が観測される.¹⁶⁾ 両者の関係を明らかにすることは, シシケバブ生成機構解明にとり非常に意義深いと考えられるが, 不明な点が多い. この融点以上でせん断流動により誘起される配向物を融点以下の温度 (210°C) に降温してアニールすると配向物の回りとその内部に結晶が成長する(図6a). この配向物のSAXS測定を行うと, 流動方向に平行に2スポットのパターンが観測されケバブの生成を示している. このため, われわれはこのマイクロメートルの配向物をシシケバブ前駆体と考えた. この配向物からどのようにシシケバブが生成するのかを調べることはシシケバブ生成機構を考える上で有用である. それゆえ, われわれはこの配向物の内部構造およびシシケバブへの生成機構を探ることにした.

この前駆体の広角X線回折(WAXD)測定を行ったが, 結晶由来のブラッグピークは観測されなかった.¹⁶⁾ しかし, この配向物を昇温するとiPSの平衡融点近傍まで生き残り(図6b), 少量の結晶が配向物の中に存在することが示唆された. 配向物の試料中の体積分率は, 条件にもよるがだいたい0.5%程度であり, 内部の結晶化度を10%と見積もっても, 試料中では結晶の体積分率は0.05%となり, 通常のWAXDでは観測できない可能性が高い. よって, われわれはSpring-8のBL40XUのマイクロビームを用いて, 配向物だけを狙い打つことにより内部構造を調べた.¹¹⁾

iPSに通常の融点以上の 250°C でせん断流動を印可し, 配向物を生成させた. その偏光顕微鏡写真が図7aである. 赤丸, 白丸で示した点がマイクロビームを用いてマッピングした領域を示している. ビームが配向物に照射されているとき(赤い丸)には, 図7bの上に示したように非常に弱い明確なブラッグピークが観察され, c軸が流動方向に並んだ結晶が存在することがわかる. 一方, ビームが配向物を外れる(白丸)とアモルファス

図7 (a) 250℃で生成させたiPS配向物の偏光顕微鏡像とマイクロビームWAXDマッピング領域, (b) マイクロビームが配向物に照射されたときのWAXD像(上), 配向物に照射されなかったときのWAXD像(下). ((a) POM picture of oriented objects and mapping area for microbeam WAXD. (b) WAXD patterns when microbeam was on the oriented object (upper) and out of the object (lower).)

図8 (a) マイクロビームが配向物に照射されたときのWAXS像から求めた一次元散乱像(破線は非晶からの寄与). (b) 配向物中の結晶化度の分布. ((a) 1D microbeam WAXD pattern, (b) distribution of crystallinity in the oriented object.)

ハローしか観測されない. このことより, 配向物中には通常の融点より高い融点をもつ非常に少量の結晶が存在することが明らかになった. ブラッグピークの線巾を求め(図8a), シェラー式から結晶サイズを評価したところ, 250℃では(211), (220) 方向でそれぞれ $14 \pm 2.5 \text{ nm}$, $12 \pm 2.1 \text{ nm}$ となった. 大きな揺らぎは結晶サイズの揺らぎによる. また, 配向物内部の結晶化度分布をマッピングの結果をもとに評価し, 図8bに示す. 結晶化

図9 (a) 250℃で生成させたiPS配向物の偏光顕微鏡像とマイクロビームSAXSマッピング領域. (b) マイクロビームSAXSで観察される典型的な3つの散乱パターン. ((a) POM picture of oriented objects and mapping area for microbeam SAXS. (b) three typical SAXS patterns.)

編集部注: カラーの図はオンライン版を参照下さい.

図10 マイクロビームSAXSの一次元散乱像の円柱モデルによる解析. (1D microbeam SAXS patterns and analyses by a cylinder model.) Q_x 方向(a)と Q_z 方向(b)の散乱パターンの解析結果. 実践はモデルによるフィットの結果.

度は非常に小さいが, 5マイクロメートルというビームサイズの範囲内では, 配向物内に結晶はほぼ一様分布していた.

次に, マイクロビームを用いたSAXS測定を行った. 配向物の偏光顕微鏡写真が図9aに示してある. 白丸, 黄丸, 赤丸で示した範囲がマッピング領域である. ほとんどの領域を占める白丸では, 何ら観測されないが黄丸では非常に微弱な, 赤丸ではかなり強い配向方向に垂直なストリーク状の散乱が観測された. この散乱は流動方向に配向した細長い物質が配向物中に存在することを意味している. これを伸張鎖結晶(シシ)と考え, その形状を長い円柱で近似できると考え, 解析を行った. Q_z , Q_x をそれぞれ流動方向に平行および垂直と定義し(図9b参照), それぞれの方向の散乱強度を円柱の散乱関数でフィットした. 結果を図10に示す. それぞれのフィットより, 円柱の長さは約140 nm, 太さ(半径) 9.1 nmと求ま

り, 部分伸張鎖結晶の可能性を示唆した。

前述したように融点以上の250℃でせん断流動により生成した配向物を融点以下に降温してアニールするとケバブが成長した(図6参照)。このことは配向物がシシケバブ前駆体であることを強く支持した。次の問題はこの配向物からどのようにしてシシケバブが成長するかを明らかにすることである。最近, 250℃でせん断流動により生成させ, いったん融点以下の210℃に降温しケバブを生成させた後, 再度250℃に昇温しケバブを融解させた。その狙いは, もし210℃でシシケバブが生成していたなら2回目の250℃昇温後ケバブは融解するが, シシは生き残ると考えたからである。その際のシシ結晶成長のメカニズムはいわゆる「自立成長過程」¹⁷⁾である。これを確認するために210℃でアニールする前後で配向物のWAXDマッピングを250℃で行い, 結晶サイズの分布の評価を行った。もし, シシ成長が起こっていたなら, 平均的にc軸方向の結晶サイズが大きくなると予想できる。実験結果の詳細は現在解析中であるが, 予備的な結果からは210℃でのアニール前後でc軸方向の結晶サイズの増大は観測されなかった。すなわち, シシの生成は少なくとも誤差の範囲ではないと考えられるが, 最終結論はより詳細な実験を待たねばならない。

4. おわりに

ここで述べた流動および変形に誘起された高分子結晶化の研究はまだ発展途上である。1つめのトピックで見たように, シシ生成には種々の因子が関係しており, シシケバブの生成機構は必ずしも1つでないことがわかってきた。多分, 高分子鎖をいかに引き延ばすかがシシケバブ生成の鍵なのであろう。その過程で, 時には高分子量成分が重要な役割を担う場合もあれば, 低分子量成分が主役を演じる場合もあるようである。測定の観点からみれば, この研究で各分子量成分がどのようにしてシシケバブのどこに取り込まれていくかを見極められたのは小角中性子散乱のお陰である。しかし, ここでSAXSのデータがなければ, 定量的な解析ができないことは明白であり, SANSとSAXSの相補利用はきわめて重要であることを示している。

2つめのトピックで示したように, 融点以上のせん断流動印可により生成するマイクロメートルスケールの配向物がシシケバブ生成の前駆体として働くなら, これもシシケバブ生成の1つの機構と考えるべきである。ここではマイクロビームX線が主役を演じ, 研究は大きく前進したが, 残念ながらまだ結論がでない。高分子のような広い空間範囲で階層的構造を作る複雑な系の研究には, やはり光学顕微鏡, 光散乱, X線などのマルチプローブ研究でなければ進展はきわめて遅くなるであろう。マルチプローブの活用は盛んになることは疑いがない。

文 献

- 1) 金谷利治: 第4章 高分子の結晶構造と非晶構造, 編修 松下裕秀, 高分子の構造と物性, 講談社 (2013)。
- 2) J. D. Ferry: *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, New York (1980)。
- 3) A. Keller and J. W. H. Kolnaar: *Processing of Polymers*, H. E. H. Meijer, Ed., VCH, New York (1997)。
- 4) M. Seki, D. W. Thurman, J. P. Oberhauser and J. A. Kornfield: *Macromolecules* **35**, 2583 (2002)。
- 5) B. S. Hsiao, L. Yang, R. H. Somani, C. A. Avila-Orta and L. Zhu: *Phys. Rev. Lett.* **94**, 117802 (2005)。
- 6) T. Kanaya, G. Matsuba, Y. Ogino, K. Nishida, H. M. Shimizu, T. Shinohara, T. Oku, J. Suzuki and T. Otomo: *Macromolecules* **40**, 3650 (2007)。
- 7) Y. Ogino, H. Fukushima, G. Matsuba, N. Takahashi, K. Nishida and T. Kanaya: *Polymer* **47**, 5669 (2006)。
- 8) F. Azzurri and G. C. Alfonso: *Macromolecules* **41**, 1377 (2008)。
- 9) 金谷利治, 松葉 豪, 西田幸次: 日本結晶成長学誌 **37**, 43 (2010)。
- 10) G. Matsuba, C. Ito, Y. Zhao, R. Inoue, K. Nishida and T. Kanaya: *Polym. J.* **45**, 293 (2013)。
- 11) T. Kanaya, A. I. Polec, T. Fujiwara, R. Inoue, K. Nishida, H. Ogawa and N. Ohta: *Macromolecules* **46**, 3031 (2013)。
- 12) S. Kimata, T. Sakurai, Y. Nozue, T. Kasahara, N. Yamaguchi, T. Karino, M. Shibayama and J. A. Kornfield: *Science* **316**, 1014 (2007)。
- 13) Y. Ohta, H. Murase and T. Hashimoto: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **48**, 1861 (2010)。
- 14) A. Danch, W. Osoba, D. Chrobak, G. Nowaczyk and S. Jurga: *J. Therm. Anal. Cal.* **90**, 201 (2007)。
- 15) T. Kanaya, T. Maede, M. Murakami, T. Matsuura, N. Takahashi, R. Inoue, K. Nishida, S. Sakurai and G. Matsuba: *Proceedings of International Symposium of Fiber Science and Technology 2014*, Tokyo, Sept. 29- Oct. 1 (2014)。
- 16) Y. Hayashi, G. Matsuba, Y. Zhao, K. Nishida and T. Kanaya: *Polymer* **50**, 2095 (2009)。
- 17) I. Lieberwirth, J. Loos, J. Petermann and A. Keller: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **38**, 1183 (2000)。

プロフィール

金谷利治 Toshiji KANAYA
 京都大学化学研究所
 Institute for Chemical Research, Kyoto University
 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄
 Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan
 e-mail: kanaya@scl.kyoto-u.ac.jp
 最終学歴: 京都大学工学研究科博士後期課程
 専門分野: 高分子構造
 現在の研究テーマ: 高分子構造

高橋伸明 Nobuaki TAKAHASHI
 京都大学化学研究所
 Institute for Chemical Research, Kyoto University
 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄
 Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan
 e-mail: nobuakit@scl.kyoto-u.ac.jp
 最終学歴: 京都大学 博士 (工学)
 専門分野: 高分子物性
 現在の研究テーマ: 高分子の流動結晶化

井上倫太郎 Rintaro INOUE
京都大学原子炉実験所
Research Reactor Institute, Kyoto University
〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西2
2 Asashiro-nishi, Kumatori-cho Sennan-gun, Osaka
590-0494, Japan
専門分野：バイオマター・ソフトマター構造解析
現在の研究テーマ：小角散乱による生体高分子の構造解析

西田幸次 Koji NISHIDA
京都大学化学研究所
Institute for Chemical Research, Kyoto University
〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄
Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan
e-mail: knishida@scl.kyoto-u.ac.jp
最終学歴：京都大学大学院工学研究科修士課程
(論博)
専門分野：高分子構造
現在の研究テーマ：結晶性高分子の高次構造制御, 水溶性高分子のゲル化と相分離, 研究用装置開発

松葉 豪 Go MATSUBA
山形大学大学院理工学研究科 機能高分子工学
専攻
Department of Polymer Science and Engineering,
Yamagata University
〒992-8510 山形県米沢市城南4-3-16
4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan
e-mail: gmatsuba@yz.yamagata-u.ac.jp
最終学歴：博士(工学)
専門分野：高分子物性, 精密構造解析
現在の研究テーマ：高分子の結晶構造解析を中心にした種々の材料の分析
趣味：駅ファブ (<http://www.ekifab.com/>) で3Dプリンタで遊ぶこと