

総合報告

流動場における高分子結晶化過程

金谷利治・松葉 豪*・西田幸次

流動場における高分子の結晶化過程について、放射光X線、中性子、偏光解消レーザー光散乱、光学顕微鏡により、サブナノメートルから数十マイクロメートルの広い距離スケールにおける構造形成について調べた。伸張鎖結晶であるシシ構造と折り畳みラメラ晶であるケバブ構造からなるシシケバブの形成には、臨界のせん断速度が存在すること、高分子量成分がシシ生成を支配していることが明らかになった。さらにはシシケバブ生成に先立ちマイクロメートルスケールのシシ前駆体が生成することが示唆された。

はじめに

高分子の結晶化はその一元連結性により、低分子有機化合物の結晶化とは非常に大きな相違を示す。静置場での結晶化においては、高分子鎖が非常に長くかつ熔融状態では高分子鎖同士が絡み合っており、それをすべてほぐして結晶化することができないため、結晶化度が100%にならない。そのため、結晶（通常、折りたたみ鎖によるラメラ晶）と非晶の織りなす高次構造を形成し、それが巨視的物性に大きく影響を与える。さらに、高分子鎖が比較的剛直な場合には、剛直セグメントがメソゲンのような役割を果たして液晶化に近い現象が起こる。その液晶化が結晶格子生成以前に起こる場合には、結晶前駆体（中間相）として高次構造（もしくはその鋳型）が生成することになる。以前梶らを中心に明らかにされたスピノーダル分解支援型の結晶化機構がこれに対応する¹⁾。ただし、すべての条件でスピノーダル分解支援型の結晶化が起こるのではなく、多くの場合、特に融点近傍の過冷却度の小さい条件では古典的な核形成・成長型の結晶化機構が主体である。

高分子結晶化のもう一つの大きな特徴は、外場、特に流動場の影響を大きく受けることである。伸張流動やせん断流動を高分子融体に印加すると、高分子鎖は伸張すると同時に配向を起こす。この影響により、高分子結晶化において核形成が促進されると同時に、配向した構造・モルフォロジーの生成が起こる。当然ながら、異方的な配向構造は巨視的物性に大きな影響を与えるため、流動場結晶化に対しては学術的な関心だけでなく、産業応用的観点からも大きな興味向けられてきた。その最大のものは、超強力・超高弾性率繊維の開発であろう。高分子鎖を完全に引き延ばし、完全に結晶化させることができれば、その理論強度は非常に高くなることは容易に計算できる。すなわち、如何にして高分子鎖を伸張させ、かつ配向させるかが問題となる。溶液系ではゲル紡糸が行われ、また融体からの結

晶化では超高分子量成分の利用や極端な延伸条件が試されてきた。その研究過程で、いわゆるシシケバブ構造（図1）が見つかり、その特異なモルフォロジーと超強力・超高弾性率繊維の分子構造的な起源であるとの興味から非常に多くの研究がなされてきた²⁾。我々が研究を始めたきっかけも同様である。しかし、いまだにシシケバブ生成の機構には多くの不明な点が残されている。例えば、分子量の影響、分子量分布の効果、分子運動の影響、流動の種類・強さの影響、鎖伸張と結晶化の関係、鎖の配向と結晶化の関係、また分子量分布が広い場合に分子量分別が起こらないのか、どのようにして分子鎖の長さよりも非常に長い（ μm スケール）のシシが生成するのか、などである。最近の放射光X線、中性子、レーザー光散乱などの測定技術の向上により新たな視点からの研究が近年なされるようになり^{3,4)}、新たな局面を迎えている。我々の研究グループでも、数年来これらの技術を駆使して流動場での高分子

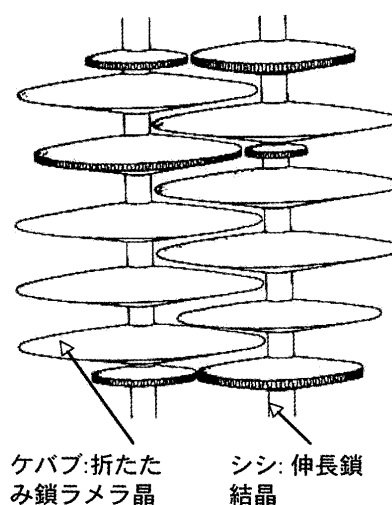


図1 シシケバブ構造の模式図

京都大学化学研究所 〒611-0011 宇治市五ヶ庄 Email: kanaya@scl.kyoto-u.ac.jp

* 山形大学大学院理工学研究科機能高分子工学専攻 〒992-8510 山形県米沢市城南4-3-16

の結晶化に関する研究を進めてきた⁵⁻¹³⁾。本稿では、今まで我々のグループで行ってきた流動場、特にせん断流動場における高分子結晶化に付いての研究を中心にして、最近の研究の進歩について述べてみたい。せん断速度の影響、高分子量成分の役割、シシ前駆体生成^{12, 13)}が主なトピックスである。

実 験

種々の高分子について実験を行っているが、本稿ではアイソタクチックポリプロピレン (iPP)、ポリエチレン (PE) という代表的ポリオレフィンおよびアイソタクチックポリスチレン (iPS) を取り上げた。PE については、低分子量のもの ($M_w = 58,600$) と超高分子量のもの ($M_w = 2,000,000$) を用い、超高分子量成分を少量 (0.2 ~ 3 wt %) 含むブレンドも試料とした。また中性子散乱実験には、重水素化 PE (分子量 $M_w = 200,000$) を用いた。低分子量 PE と超高分子量 PE の分子量分布はそれぞれ、 $M_w/M_n = 8$ と 12 である。iPP はメタロセン触媒で重合した分子量 $M_w = 238,000$ および $M_w/M_n = 8.1$ のものである。iPS は分子量 $M_w = 400,000$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 2.0$ である。

放射光 X 線散乱は西播磨にある SPring-8 及びつくばにある高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリーで行った。中性子散乱は、東海村原子力研究開発機構の 3 号炉および高エネルギー加速器研究機構の中性子散乱施設 KENS で行った。偏光解消光散乱は共焦点の原理を用いた自作の装置¹⁴⁾を用いた。これらの測定を総合することにより、オングストロームからマイクロメートルのスケールまでの非常に広い空間スケールでシシケバブ構造の生成過程を観察することが可能となる。

測定条件の一例として、iPP の結晶化における温度、流動条件を図 2 に示す。融点以上の 210°C で溶融した後、結晶化温度 T_c まで降温させ、その直後にパルス的にせん断流動を印加し、その後の結晶化過程を種々の測定手段で追跡した。その他、実験の詳細に関しては、原報⁵⁻¹³⁾を参照されたい。

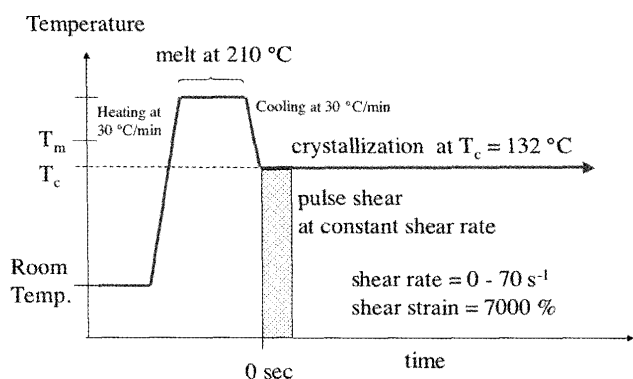


図 2 iPP 流動結晶化における温度およびせん断流動の条件

結 果

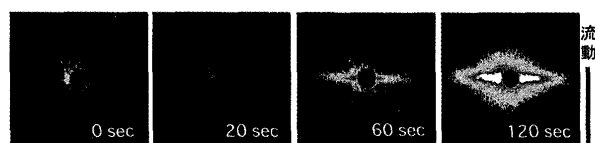
シシケバブ生成に対する臨界せん断速度

図 3 (上) に結晶化温度 132°C において、パルスせん断流動を印加した後における iPP の 2 次元 (2D) 偏光解消光散乱 (DPLS) パターンの時間発展を示す。せん断を印加しないときには、等方的な散乱が観察されるが、せん断速度を増加すると流動に垂直な方向にストリーク状の散乱が観察される。すなわち、流動に平行に配向したマイクロメートルスケールの長い配向構造が生成していることが分かる。通常、伸張鎖結晶と考えられるシシはその太さが約 10 nm 程度であるが²⁾、ここで観察される配向構造はそのサイズがかなり大きい。多分、シシ前駆体であると考えられ、シシケバブの階層的構造を示唆する。このミクロンスケールの配向構造をここでは「シシ前駆体」と呼ぶ。

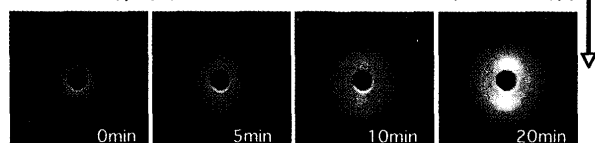
このシシ前駆体が生ずる異方性比を定義し⁷⁾、そのせん断速度依存性を図 4 (上) に示した。せん断速度が 3.1 s^{-1} 以上で初めてシシ前駆体が生ずる。すなわち、「シシ前駆体」出現に臨界のせん断速度が存在することを示している。これは、分子鎖がせん断流動によって配向するためには、熱運動による配向緩和 (この緩和を支配するのはレベテーション運動であると考えられる) に打ち勝たねばならず、そのため臨界のせん断速度が存在すると考えられる。

次に、ケバブ構造の生成過程を観察するため、同一の iPP について同一の温度・せん断条件で小角 X 線散乱 (SAXS) の時間分割測定を行った。図 3 (中) に 2D SAXS パターンの時間発展を示す。DPLS の結果とは異なり、流動に平行な方向にまずストリーク状の散乱が現れ、2 スポットパターンへ変化する。この 2 スポットパターンは明

DPLS: ミクロンスケールのシシ生成



SAXS: 数十ナノメートルスケールのケバブ生成



WAXS: 結晶格子の生成

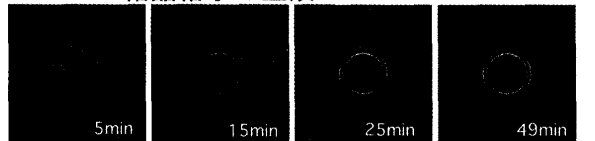


図 3 iPP の結晶化過程における 2D 偏光解消光散乱 (DPLS, 上), 小角 X 線散乱 (SAXS, 中), 広角 X 線散乱 (WAXS, 下) パターンの時間発展。結晶化温度 132°C , せん断速度 70 s^{-1} , せん断ひずみ 7000%

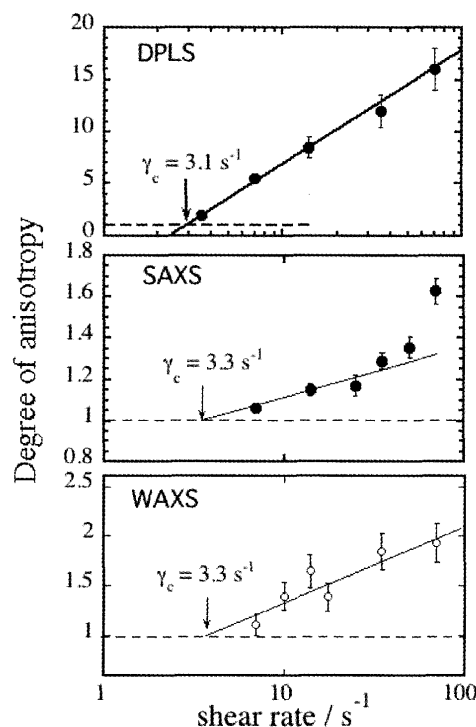


図4 iPPの結晶化過程における2D 偏光解消光散乱 (DPLS), 小角X線散乱 (SAXS), 広角X線散乱 (WAXS) パターンの異方性比のせん断速度依存性 (せん断ひずみ 7000 %)

らかに、シシ構造に沿って並んだラメラ晶 (ケバブ) の間隔 (長周期) によると考えられる。この2スポット散乱パターンの異方性比を定義し、そのせん断速度依存性より、ケバブの異方性出現に対する臨界のせん断速度を見積もった (図4 (中))。興味深いことに異方的なシシ前駆体の出現に対する臨界せん断速度とはほぼ同じ 3.3 s^{-1} となった。このことは、ケバブの生成がシシに支配されていることを示唆している。

図には示していないがケバブ構造が出現する時期は流動により促進されるが、最終的にはケバブの間隔 (長周期) は、流動の影響を受けずに静置場のそれと等しくなる⁷⁾。すなわち、ケバブ生成はシシの生成に誘起されるが、最終的な構造はほとんど影響を受けないことを示唆している。

次に、広角X線散乱 (WAXS) により結晶格子の生成を、上述のDPLSおよびSAXS測定と同じ結晶化温度と流動条件のもとで追跡した。図3 (下) にiPPの結晶化過程における2D WAXSパターンの時間発展を示した。量的な関係を考慮すると、ここで観察される結晶からの回折強度はほとんどケバブ由来であると考えられる。DPLSおよびSAXSと同様にせん断流動により、結晶格子の生成も静置場に比べてその出現時間は促進されていることが分かる。2D散乱パターンの強度比より異方性比を定義し、そのせん断速度依存性を調べた (図4 (下))。異方性が現れる臨界のせん断速度が存在し、その値はDPLSやSAXSとほぼ

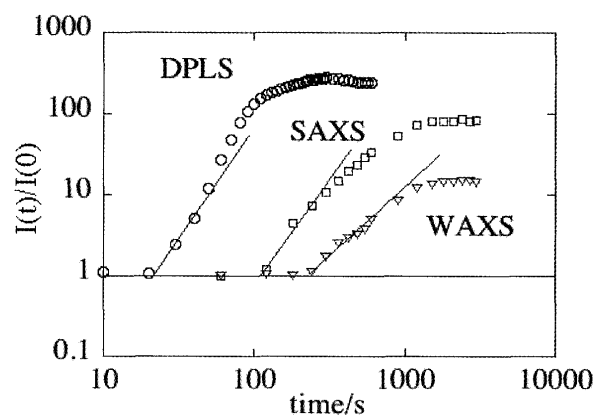


図5 iPPの結晶化過程における偏光解消光散乱 (DPLS), 小角X線散乱 (SAXS), 広角X線散乱 (WAXS) 強度の時間発展。結晶化温度 132°C , せん断速度 70 s^{-1} , せん断ひずみ 7000 %

同じ 3.3 s^{-1} となった。これは、SAXSと同様にケバブの生成がシシにより支配されていることを示唆している。

実際、DPLS, SAXS, WAXSの散乱強度の時間発展を同一の結晶化条件で調べてみると、図5に示すような挙動をとる。すなわち、まずシシ前駆体に対応するDPLS強度が立ち上がり、続いてケバブに対応するSAXS強度が出現する。その後、結晶格子生成を示すWAXS強度が立ち上がってくる。この結果を、先に述べた「異方性を示す臨界のせん断速度がシシおよびケバブでほぼ同一である」ことを考慮に入れて解釈すると次のようになる。すなわち、まずシシ前駆体がせん断流動による配向に誘起されて生成し、その上にケバブ構造 (ラメラ晶前駆体) がエピタキシー的に生成する。ケバブの異方性はシシが存在するかどうかによって決まるため、異方性に対する臨界のせん断速度は同じになる。その後、ケバブが明確な結晶格子を生成し、回折ピークを与えるものと考えられる。

高分子量成分の役割

シシケバブ構造生成においては、高分子量成分が重要な役割を果たしていると考えられてきた。我々もこの問題に取り組み、流動結晶化における高分子量成分の役割をPEについて精査した⁶⁾。図6に低分子量PE ($M_w = 58,600$) に超高分子量PE ($M_w = 2,000,000$) を3 wt %添加したブレンド試料のせん断 (せん断速度 4 s^{-1} , ひずみ 1600 %) 印加後の2D 偏光解消光散乱 (DPLS) パターンの時間発展を示す。超高分子量PEを添加しない場合には、その散乱パターンは等方的であるが、超高分子量成分を加えると明らかにシシ前駆体の形成が促進されることが分かる。さらに、シシ前駆体による2D散乱パターンの異方性比を超高分子量成分濃度の関数として調べると、図7に示すように、超高分子量成分濃度が約0.6 wt %を超えるあたりで、急激に増大を始めることが分かった。すなわち、シシ前駆体を生成するのに臨界の超高分子量成分濃度が存在す

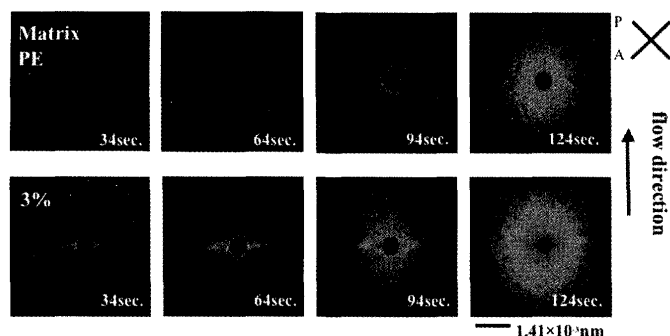


図6 低分子量 PE ($M_w = 58,600$) に超高分子量 PE ($M_w = 2,000,000$) を 3 wt % 添加したブレンド試料の 2D 偏光解消光散乱パターンの時間発展. 上は低分子量 PE ($M_w = 58,600$) のみの偏光解消光散乱パターンの時間発展. 結晶化温度 120 °C

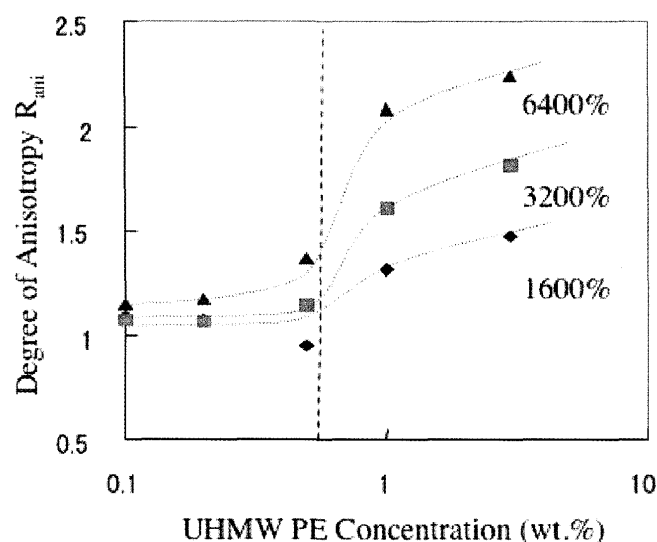


図7 低分子量／超高分子量 PE ブレンド試料の偏光解消光散乱パターンの異方性比の超高分子量成分の濃度依存性

ることが分かる. この臨界の濃度は, 超高分子量成分の分子鎖オーバーラップ濃度 C^*_{Rg} の約 3 倍, すなわち超高分子量 PE 鎖の絡み合いが有効に効き始める濃度に一致した⁶⁾. このことは, シシ前駆体生成に対して, 超高分子量成分の絡み合いが重要な役割を果たしており, 絡み合いを通して分子鎖が延伸され, そのためシシ前駆体の生成が促進されたものと考えられる.

シシ前駆体と階層構造

シシケバブ生成過程においては, まずマイクロメートルスケールのシシ前駆体が生成し, 高分子量成分の添加でその生成が促進されることがここまでの実験より明らかとなった. これは, 以前に Keller たちが PE 溶融押出物中に電子顕微鏡で観察した 10 nm 程度の太さを持つ伸張鎖結晶と考えられるシシ²⁾ とそのサイズが大きく異なり, シシケバブが階層的構造をとることが強く示唆された. ここ

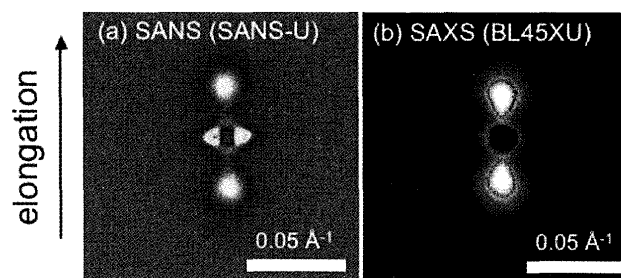


図8 重水素化 PE ($M_w = 200,000$) に超高分子量軽水素化 PE ($M_w = 2,000,000$) を 2.8 wt % 添加した 6 倍延伸ブレンド試料の 2D 小角中性子散乱および小角 X 線散乱パターン

では, シシ前駆体が超高分子量成分から生成しているかどうかを調べると同時に, マイクロメートルスケールのシシ前駆体とナノメートルスケールのシシ構造 (伸張鎖結晶) との関係性を明らかにするため, 重水素化ラベル法を用いた小角中性子散乱を行った. 試料として $M_w = 200,000$ の重水素化 PE に超高分子量軽水素化 PE ($M_w = 2,000,000$) を 2.8 wt % 添加したブレンド試料を融点直下で 6 倍延伸したものを用いた. 延伸ブレンド試料の 2D 小角中性子散乱 (SANS) および小角 X 線散乱 (SAXS) パターンを図 8 に示す. SANS では延伸に垂直方向にシシ前駆体に相当するストリーク状の散乱が見えているのに対して, SAXS では全く観察されない. これは, 次のように解釈できる. SAXS では, 散乱コントラストが電子密度差 (1 成分系では, 質量密度差に対応) だけで決まるため少量しか存在しないシシ前駆体は SAXS では観察されないが, SANS の場合には, 重水素 (D) と軽水素 (H) の散乱長密度の差によるコントラストがさらに付くため, シシ前駆体が軽水素化高分子からできている場合には散乱コントラストが非常に大きくなりシシ的構造が観察されたと考えられる. すなわち, シシ前駆体は超高分子量成分からできていることの直接証明であると言える.

広い散乱ベクトル Q 範囲で小角中性子散乱のデータを詳細に解析すると, シシおよびシシ前駆体が定量的に評価できる. その目的のため, 中性子レンズを用いた小角散乱およびパルス中性子を用いた飛行時間小角散乱を併用し, $4 \times 10^{-4} - 3 \text{ Å}^{-1}$ という広い散乱ベクトル Q 範囲で小角中性子散乱を測定した⁹⁾. 図 9 (左) に延伸に平行方向と垂直方向の散乱強度の散乱ベクトル Q 依存性を示す. 小角中性子散乱強度にも, 密度揺らぎの差に由来する散乱の寄与が存在するため, それを評価して差し引く目的で, 小角 X 線散乱も同じく $4 \times 10^{-4} - 3 \text{ Å}^{-1}$ の範囲で測定した (図 9 (左)). SANS のデータから, 密度揺らぎによる散乱を差し引き, D と H のコントラストによる散乱, すなわち超高分子量成分が作るシシ前駆体からの散乱のみを評価した (図 9 (右)). まず, 円筒モデルを用いてシシ前駆体の太さを評価したところ, 半径が約 1 μm であること

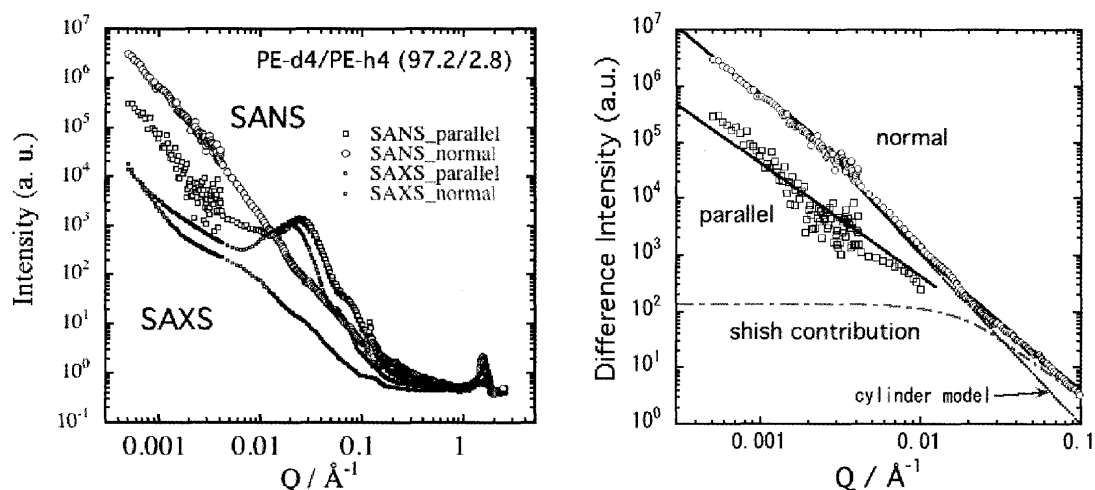


図9 重水素化 PE ($M_w = 200,000$) に超高分子量軽水素化 PE ($M_w = 2,000,000$) を 2.8 wt % 添加した 6 倍延伸ブレンド試料の一次元小角中性子散乱および小角 X 線散乱パターン (左), SAXS データを密度揺らぎの寄与として差し引いたデータと多重コアーシェルモデルによるフィットの結果

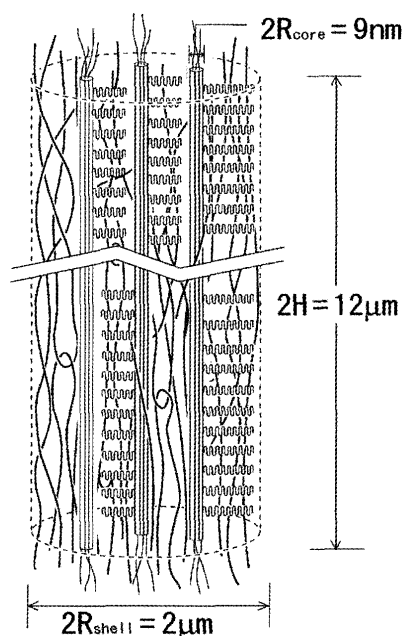


図10 シシ前駆体構造を含むシシケバブ階層構造の模式図。簡単化のため、非晶低分子量成分およびケバブの一部は省略されている

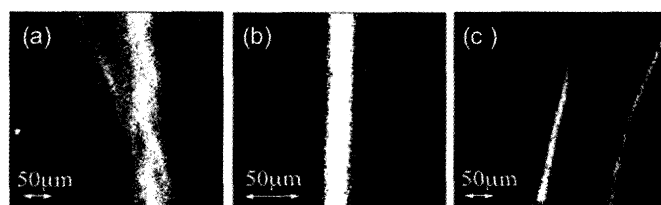


図11 アイソタクチックポリスチレンの融点 ($T_m = 237^\circ\text{C}$) 以上で観察されるシシ前駆体的構造の光学顕微鏡写真。

ことが明らかになった。そのサイズから判断して、シシ前駆体には幾つかのケバブが存在することになり、シシ前駆体はシシケバブ構造の束であると考えられる。

ここで測定した試料は延伸結晶化物であるにもかかわらず、せん断流動誘起結晶化の初期において観察されるシシ前駆体にそのサイズが非常に近く、シシケバブ構造生成には共通の機構があることを示唆する。バルク高分子はメルト状態では、それぞれの高分子鎖が絡み合っており、その絡み合い点の寿命(緩和時間)よりも短い時間スケールでは擬似的網目(ネットワーク構造)のように振る舞う。この状態にせん断流動を印加すると、高分子網目にせん断力が加わり、流動方向に高分子鎖が伸張し、同時に網目全体も引き延ばされる。すなわち、シシケバブ生成のためには、まず高分子量成分が作る網目構造が引き延ばされ、それがシシ前駆体を形成することが必要であり、それが伸張鎖生成を助け、幾本かの伸張鎖が集まり伸張鎖結晶を生成すると考えられる。また、シシ前駆体は結晶である必要はなく、結晶化が起こらないような条件でも生成すると考えられる。実際、アイソタクチックポリスチレンについて、融点($= 223^\circ\text{C}$)以上の温度($= 230^\circ\text{C}$)でせん断誘起構造形成の実験を行ったところ^{12, 13)}、本数は少ないものの明らかにシシ前駆体に相当すると思われるマイクロメートル

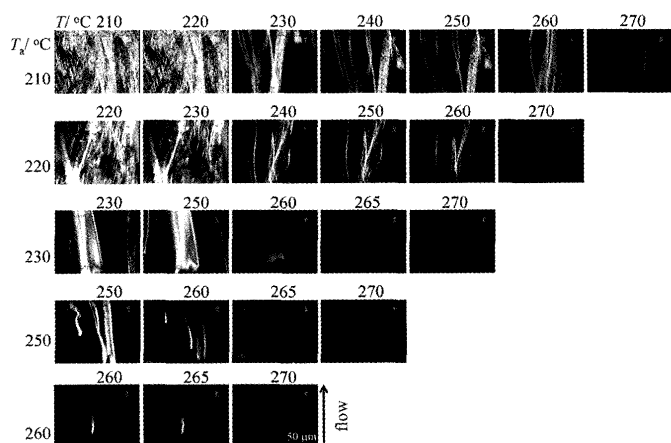


図 12 各温度におけるせん断流動印加および 1 時間アニール後の昇温過程における顕微鏡像

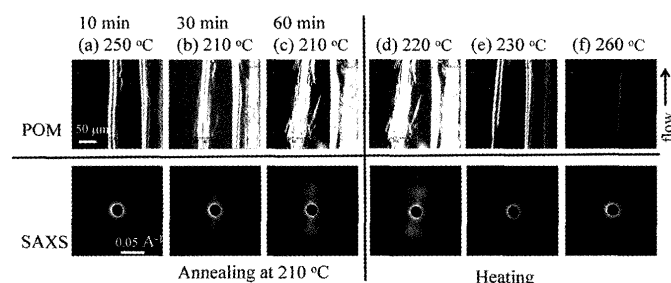


図 13 250 °C で生成させた配向物の 210 °C でのアニール，およびその後の昇温過程。(上段) 偏光顕微鏡像，(下段) 小角 X 線散乱像

スケールの長い構造が観察され (図 11)，シシ前駆体がかなり普遍的なものであることが示された。このように，シシケバブ生成過程においては，まず高分子量成分が作る網目構造が引き延ばされた構造が前駆体として生成し，その中に従来シシと呼ばれていた伸張鎖結晶が生成すると考えられる。我々はシシケバブ生成にとりこの前駆体の果たす役割は大きいと考え，さらに前駆体についての研究を押し進めた。

iPS を各温度でせん断を印加し，その後 1 時間アニールし，5 °C/min で昇温した。その過程の偏光顕微鏡像を図 12 に示す。アニール温度に関わらず 270 °C 付近でシシ前駆体と思われる配向物が融解するのが観察され，この配向物の融解する温度が iPS の無限大サイズ結晶の融点である平衡融点に関わっていることを強く示唆した¹⁵⁾。また，270 °C 以下のアニール温度では配向物は安定であり，24 時間以上の生存を確認した。ただ，非常に小さい配向物に関しては，270 °C 以下でも融解するものがあり，配向物の安定性がそのサイズに依存することを示唆した。次に，この配向物を融点 T_m (223 °C) 以上の 250 °C で生成させ，その後 T_m 以下の温度 (210 °C) に降温させ，1 時間アニールした後，再度昇温させた。その結果の一例を図 13 (上

段) に示す。210 °C では， T_m 以上で生成した配向物の回りに結晶化が進む。その様子を同一の条件で小角 X 線散乱を測定した。図 13 (下段) に示すように，配向方向に平行に 2 スポットの散乱パターンが観測され，配向物の回りにラメラ晶 (ケバブ) が生成していることが分かる。その後の昇温過程を見ると (図 13)，通常の融点 T_m で配向物の回りに生成した結晶は消失するが， T_m 以上の高温で生成した配向物は生き残り，平衡融点近傍の 270 °C 付近で消失した。

ここで観測された配向物がシシケバブの前駆体であるかどうかはまだ明確ではない。しかし，融点以下に降温させた場合において，ケバブ構造が生成することを考えるとその可能性は非常に高い。配向物はその大きさ (μm ～数十 μm) から推察して，少なくとも 1 本の伸長鎖結晶であるシシとは考えられないが，本配向構造が iPS の平衡融点近くまで融解せずに生き残ることを考えると，非常に大きな結晶 (伸長鎖結晶) をその内部構造に含む可能性は高い。想像の域を出ないが，流動により伸長した絡み合いを架橋点とした網目を作る構造が，その内部でいくつかの伸長鎖結晶を生成し，安定化したような構造であるかもしれない。最終結論は今後の研究を待ちたい。

ここで述べたようにシシケバブ生成について，最近の測定技術の進歩を背景にかなりのことが定量性を持って明らかにされつつある。まだまだ多くの未解決問題もあるが，現在かなりの勢いで研究は進展しており，今後が楽しみな分野である。

謝 辞

本研究は多くの人の共同研究として行われた。荻野慈子博士，高橋伸明博士，その他大学院生として本研究に参加されたすべての方々に謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) K. Kaji, K. Nishida, T. Kanaya, G. Matsuba, T. Konishi, and M. Imai: *Adv. Polym. Sci.*, **191** (2005) 187-240
- 2) A. Keller and J. W. H. Kolnaar: In *Processing of Polymers*, H. E. H. Meijer (ed.), VCH, New York, 1997, p.189-268.
- 3) R. H. Somani, B. S. Hsiao, A. Nogales, H. Fruitwala, S. Srinivas, and A. H. Tsuo: *Macromolecules*, **34** (2001) 5902-5909
- 4) R. H. Somani, L. Young, B. H. Hsiao, P. K. Agarwal, H. A. Fruitwala, and A. H. Tsuo: *Macromolecules*, **35** (2002) 9096-9104
- 5) H. Fukushima, Y. Ogino, G. Matsuba, K. Nishida, and T. Kanaya: *Polymer*, **46** (2005) 1878-1885
- 6) Y. Ogino, H. Fukushima, G. Matsuba, N. Takahashi, K. Nishida, and T. Kanaya: *Polymer*, **47** (2006) 5669-5677
- 7) Y. Ogino, H. Fukushima, G. Matsuba, K. Nishida, and T. Kanaya: *Macromolecules*, **39** (2006) 7617-7642
- 8) G. Matsuba, S. Sakamoto, Y. Ogino, K. Nishida, and T. Kanaya: *Macromolecules*, **40** (2007) 7270-7275
- 9) T. Kanaya, G. Matsuba, Y. Ogino, K. Nishida, H. M.

(2010 年 2 月 1 日受理)

Review Article

Polymer Crystallization under Flows

Toshiji Kanaya, Go Matsuba *, Koji Nishida

We have studied crystallization process of polymers under flows in a wide length scale from sub-nanometer to several tens micrometer using synchrotron radiation X-ray, neutron, depolarized laser light scattering and optical microscope. It was found that there exists a critical shear rate for the formation of the so-called shish-kebab structure which consists of extended chain crystal (shish) and folded chain lamella crystal (kebab), and the shish is formed from the high molecular weight component. It was also suggested that some oriented structure is formed in micrometer scale before the shish formation, which was assigned to a precursor of shish-kebab.

Institute for Chemical Research, Kyoto University
Uji, Kyoto-fu 611-0011

* Department of Polymer Science and Engineering
Faculty of Science and Engineering, Yamagata University
Yonezawa, Yamagata-ken 992-8510

- Shimizu, T. Shinohara, T. Oku, J. Suzuki, and T. Otomo: *Macromolecules*, **40** (2007) 3650-3654
- 10) T. Kanaya, G. Matsuba, and K. Nishida: In *POLYOLEFIN COMPOSITES*, D. Nwabunma and T. Kyu Ed., Chapter 19, Wiley Interscience, 2007, 552-576.
- 11) T. Kanaya, G. Matsuba, Y. Ogino, N. Takahashi, and K. Nishida: *Polymer Journal*, **39** (2007) 1085-1097
- 12) T. Kanaya, Y. Takayama, Y. Ogino, G. Matsuba, and K. Nishida: In *Progress of Understanding of Polymer Crystallization, Lecture Notes in Physics*, G. Reiter, and G. Strobl (eds.), Springer, Berlin, pp.91-99, 2006.
- 13) Y. Hayashi, G. Matsuba, Y. Zhao, K. Nishida, and T. Kanaya: *Polymer*, **50** (2009) 2095-2103
- 14) K. Nishida, H. Ogawa, G. Matsuba, T. Konishi, and T. Kanaya: *J. Appl. Cryst.* **41** (2008) 723-728
- 15) M. Al-Hussein and G. Strobl: *Macromolecules*, **35** (2002) 1672-1676