

走査型透過 X 線顕微鏡と X 線散乱法を用いた 直鎖状低密度ポリエチレンにおける不均一変形挙動の解明

荒川勝利¹, 岸本瑞樹², 内田公典², 中西洋平³, 竹中幹人³

¹ 京都大学大学院 工学研究科, ² 三井化学株式会社, ³ 京都大学 化学研究所

Elucidation of Inhomogeneous Deformation Behavior in Linear Low-Density Polyethylene Using Scanning Transmission X-ray Microscopy and X-ray Scattering

Masato ARAKAWA¹, Mizuki KISHIMOTO², Kiminori UCHIDA²,
Yohei NAKANISHI³, Mikihito TAKENAKA³

¹ Graduate School of Engineering, Kyoto University, ² Mitsui Chemicals, Inc., ³ Institute for Chemical Research, Kyoto University

Abstract

本研究では、一軸延伸過程において2つの降伏点を示す直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) のサブミクロンスケールの不均一変形挙動を、走査型透過X線顕微鏡 (STXM) とX線散乱法を組み合わせることで評価した。LLDPE は未延伸状態でサブミクロンスケールの結晶化度の空間不均一性が存在する。延伸に伴い、低結晶化度領域でメカニカルメルトおよびフラグメンテーションが起こりつつ、高分子鎖が延伸方向に配向するという、不均一変形を実空間観察により可視化した。

1. はじめに

レジ袋などに利用されるポリエチレン (PE) は結晶性高分子であり、Fig.1 に示すような階層構造を形成することが知られている。この階層構造は最小スケールから順に、高分子鎖が規則正しく折り畳まれた結晶格子構造、結晶相と非晶相が交互に積層したラメラ構造、ラメラ構造が成長して形成される分岐構造、そして分岐構造が充填された球晶構造から構成されている [1]。結晶性高分子は優れた力学物性、成形性、経済性からあらゆる用途で広く用いられてきた。しかしながら、近年マイクロプラスチック等の、PE の廃棄物が環境に悪い影響を与えることが問題となっている。そのため、持続可能な社会の形成に向けて、環境負荷の低減に繋がる高分子材料の長寿命化研究が広く行われており、材料が内包する階層構造の解明を通じた破壊メカニズムの究明と、それに基づく変形挙動の制御が必要である。

結晶性高分子の破壊メカニズムを明らかにするために、主として一軸延伸下における結晶性高分子の構造と力学物性の応力-ひずみ曲線 (S-S カープ) との相関を解明する研究が行われている [2, 3]。特に、一軸延伸試験時に得られる応力-ひずみ曲線における降伏挙動は、材料の力学物性を色濃く反映しており、降伏点近傍では強度や延性に大きな影響を及ぼす構造変化・変形が起こることが知られている。

多くの PE では S-S カープにおける降伏点は1つのみであり、延伸時に以下のような変形過程を経ることが小角/広角 X 線散乱測定 (SAXS/WAXS) より明らかになっている [4-7]。降伏点以前では延伸方向に沿ったラメラ構造の長周期が増加し、降伏点近傍では、存在していた結晶系

の一部が別の結晶系に転位する「結晶学的すべり」が発生し始める。そして、降伏点以降の応力が低下するひずみ領域において、ラメラ構造が微細化するフラグメンテーションを起こし、これが回転することでジグザグな chevron 構造を形成することや、応力により結晶が非晶へと変化するメカニカルメルトが起こることが報告されている。

上記のように、従来の SAXS/WAXS を用いた研究では、ラメラ構造スケール以下における内部構造の変形が主に調べられてきた。これに対し、近年では超小角 X 線散乱法

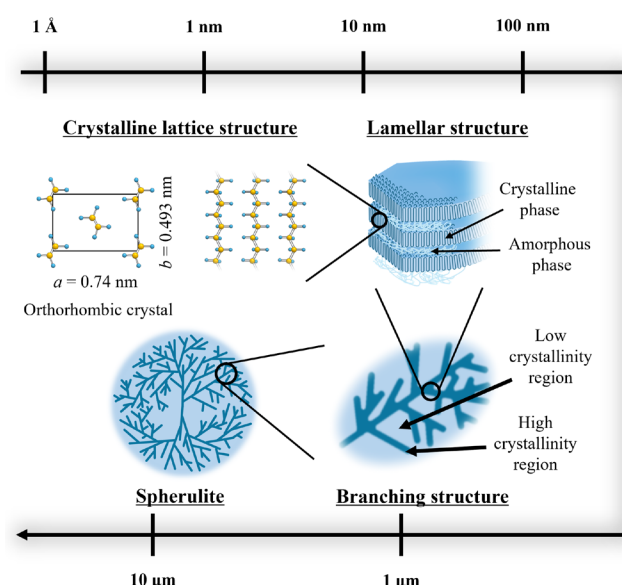


Figure 1 Schematic illustration of the hierarchical structure of crystalline polymer.

(USAXS) によって [8], サブミクロンスケール (100 nm オーダー) における構造解析が可能となり, より大きなスケールにおける変形機構も注目されるようになってきた。降伏点のひずみにおける高密度 PE に対して USAXS 測定を実施した研究では, 延伸方向に対して垂直方向ではなく, 平行方向における散乱光強度が増大するバタフライパターンが観測されている [9, 10]。このバタフライパターンは, ひずみによって誘起される密度 / 濃度の空間的不均一性を反映しており, 延伸方向に沿った散乱強度の増加はこの方向に現れる密度 / 濃度揺らぎに起因すると考えられる。これらの延伸誘起密度 / 濃度揺らぎは力学物性の空間的不均一性によって引き起こされると考えられており, 一軸延伸変形下のゲルや単純せん断を受ける高分子準希薄溶液においても確認されている [11-13]。したがって, 延伸した高密度 PE で見られたバタフライパターンはサブミクロンスケールにおける密度揺らぎ, すなわち, 結晶化度の空間的不均一性の増大を反映していると考えられる。結晶性高分子では, 結晶と非晶それぞれの力学物性は異なるので, 延伸誘起密度揺らぎの増大は変形しにくい結晶相よりも非晶相が大変形するといった不均一変形の結果であると考えられている。したがって, 延伸した高密度 PE において USAXS で観測されたバタフライパターンは, サブミクロンスケールである分岐構造における, 低結晶化度な non-fibril 領域が高結晶化度な fibril 領域よりも変形するという不均一変形に起因した結晶化度揺らぎの増大を反映したものと解釈される [9, 10]。

以上の様に X 線散乱法によってサブミクロンスケールにおける不均一構造が力学物性に大きな影響を与えていることが明らかにされている。しかし, X 線散乱法では照射体積内 (通常は $\mu\text{m} \sim \text{mm}$) の平均化された構造が反映されるため, サブミクロンスケールの不均一構造に依存した局所的な情報を実空間で取得できないといった課題があった。そこで, 本研究では局所的な高分子鎖の配向と密度揺らぎの相関関係を実空間で調べるため, 走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) を用いた。STXM を活用することにより, バタフライパターンが観測された降伏点における高密度 PE において, 結晶の配向だけでなく, 非晶相における高分子鎖の配向も含め, サブミクロンスケールでの C—C 結合の配向の空間的不均一性を実際に可視化することに成功している [14]。

本研究では, S—S カーブ (Fig. 2a) 上に降伏点を 2 つ持つ, 直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) における降伏点間のひずみの降伏挙動に焦点を当てている。2 つの降伏点を示す LLDPE に関して, 延伸下における挙動は SAXS, WAXS で調べられており, 基本的には高密度 PE と同様の变化, 変形が起こる [4, 5, 7, 15-17]。特筆すべきことは, 第一降伏点 (1YP) では結晶系の転位が生じ始め, 1YP から第二降伏点 (2YP) にかけてラメラ構造のフラグメンテーションが生じる点である。このような LLDPE に対して USAXS 測定を実施した研究では, USAXS によるバタフライパターン (Fig. 2c, d) の観測により, サブミクロン

スケールでの構造変化も, 降伏点が 2 つ存在する系において降伏挙動に影響を与えていることが明らかになっている [10]。高密度 PE と同様に, 2 つの降伏点間でバタフライパターンが観測されたが, 1YP で急激に発現するというよりは, 1YP から 2YP にかけて徐々にバタフライパターンが発現することが分かっている。しかし, これまでの研究は主に X 線散乱法を用いた平均的な構造変化に焦点を当てており, 変形や配向の空間的不均一性についてはほとんど解明されていない。そこで本研究では, 2 つの降伏点を示す LLDPE において, 密度および C—C 結合配向の空間分布がサブミクロンスケールでどのように推移するかを解明することを目指した。STXM と X 線散乱法を組み合わせることで, 異なるひずみにおける密度および高分子鎖配向の揺らぎを可視化・定量化した。本稿では STXM の結果を中心に記述する。

2. STXM の概要

本研究で用いた STXM の概略を説明する。Fig. 3a のようにゾーンプレートにより集光した X 線ビームを試料に照射し, 走査しながら透過光強度を取得することにより, 実空間の X 線透過マッピングを作成する [18-20]。このとき, 得られる透過像は入射 X 線のエネルギーに対応したものとなる。したがって, 同視野でエネルギーを変えながら測定することにより, 一連の透過像のデータセット (イメージスタック) が作成できる。このイメージスタックを光学密度 (OD) に変換し, 入射 X 線のエネルギーを横軸としてプロットすると, 局所領域の X 線吸収微細構造 (XAFS) スペクトル (Fig. 3b) が得られる。XAFS スペクトルでは, 特定の化学結合の空軌道への電子遷移に伴う吸収構造がピークとして現れる。Fig. 3b において, 292 eV のピークは

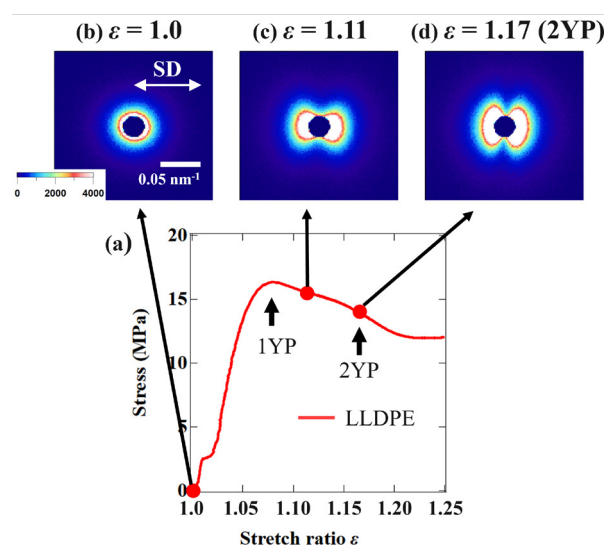


Figure 2 (a) S—S curve during in-situ X-ray scattering measurements under uniaxial stretching. USAXS patterns of the LLDPE at stretch ratios of (a) $\varepsilon = 1.0$, (b) 1.11, and (c) 1.17. The arrow in part (a) corresponds to the stretching direction (SD).

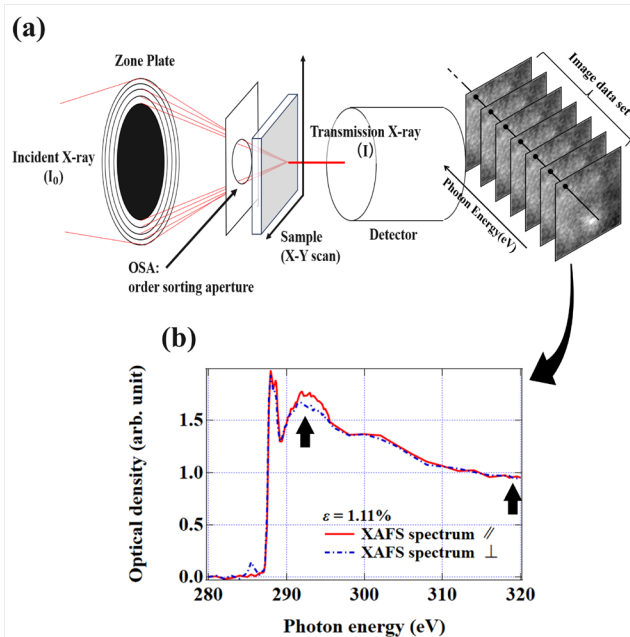


Figure 3 (a) Schematic illustration of STXM. (b) XAFS spectra at $\varepsilon = 1.11$ obtained by STXM. The red and blue spectra were obtained by polarized X-rays parallel and perpendicular to the stretching direction, respectively. The arrows in part (b) correspond to the energy used for the image analysis.

C 1s $\rightarrow$ σ^*_{C-C} に対応しており、285 eV, 288 eV のピークはそれぞれ、C 1s $\rightarrow$ $\pi^*_{C=C}$ 、C 1s $\rightarrow$ σ^*_{C-H} に帰属される。本研究では STXM 測定時の空間分解能を 50 nm/px としているため、サブミクロンスケールにおける局所的な化学状態の情報を直接観察することが可能である。

OD は、 I , I_0 をそれぞれ X 線透過光強度、X 線入射光強度とし、 μ , ρ , t をそれぞれ質量吸収係数、密度、試料厚みとすると、

$$OD = -\ln(I/I_0) = \mu \rho t \quad (1)$$

で表される [21, 22]。XAFS スペクトルの吸収端近傍では、入射 X 線の電場 (E) とエネルギーに対応する化学結合の遷移双極子モーメント (TDM, μ_{if}) のなす角を θ とすると OD は次の比例関係を持つことが知られている [23]。

$$OD \propto |E \cdot \mu_{if}|^2 \propto \cos^2 \theta \quad (2)$$

したがって、STXM では赤外分光法と同様に、直線偏光 X 線を用いることで、分子の配向に依存した吸収強度の変化 (直線偏光 X 線二色性) を観測することが可能となる。本研究で用いた LLDPE の主鎖である C—C 結合の TDM は化学結合と平行であり、結晶格子構造においては平面ジグザグ構造ではあるが TDM は分子軌道法により説明され、高分子鎖軸に沿うことが明らかになっている [23]。高エネルギー加速器研究機構の PF BL-19A の STXM では測定視野に対して水平、垂直方向それぞれの直線偏光 X 線を利用することが可能であるため、延伸された PE における高分子鎖の配向を局所的に観察することが可能である。

また、吸収端から離れた 320 eV 付近のエネルギー領域

では、化学結合の状態に起因する直線偏光 X 線二色性 (配向依存性) が消失し、質量吸収係数 μ が結合状態によらず一意に決まる。そのため、試料厚み t が一定であれば、このエネルギーでの OD マッピングは密度を反映した空間分布像と見なすことができる。したがって、STXM を用いることでサブミクロンスケールにおける化学結合の配向と密度情報それぞれのマッピングを同一視野で得ることができる。

延伸した PE における C—C 結合の配向を示すパラメータの配向秩序度 $\langle P_2 \rangle$ は上記の関係を用いることで計算することができ、

$$\langle P_2 \rangle = (OD_{\parallel} - OD_{\perp}) / (OD_{\parallel} + 2OD_{\perp}) \quad (3)$$

で表される [24]。ここで、 $OD_{\parallel}$, $OD_{\perp}$ はそれぞれ XAFS スペクトルのピーク分離後の、C—C 結合の吸収が起こるエネルギーにおける、延伸方向に対して平行、垂直方向の直線偏光 X 線で測定した OD である。式 (3) を用いることにより、C—C 結合の配向について定量化したマッピングが取得できる。式 (3) の定義により、 $\langle P_2 \rangle = 1$ は C—C 結合 (高分子鎖軸) が延伸方向に対して平行方向に完全配向していることに相当し、 $\langle P_2 \rangle = -0.5$ は垂直方向に完全配向し、 $\langle P_2 \rangle = 0$ はランダム配向していることに相当する。

3. 実験

本研究で用いた LLDPE のポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w 、分子量分布 M_w/M_n はそれぞれ、 2.1×10^5 , 5.33 である。プレス機 (MINI TEST PRESS-10, 東洋精機) を用いて、熔融状態 (180°C) で 10 分間加圧した後、25°C に急冷することでプレスシートを作製した。このプレスシートから砂時計型の試験片を打ち抜き、USAXS 測定でバタフライパターンが見られた延伸比 $\varepsilon = 1.11$, 2YP である延伸比 $\varepsilon = 1.17$ まで速度 1 mm/min で一軸延伸をおこなった。延伸比 ε は延伸前後の、初期長と変動量をそれぞれ L_0 , L とすると次式で定義される。

$$\varepsilon = (L + L_0) / L_0 \quad (4)$$

その後、試験片の中央部分をクライオミクロトーム (EM UC7, Leica Microsystems) により切り出し、超薄切片を作製した。延伸比 $\varepsilon = 1.00, 1.11, 1.17$ の各超薄切片に対して、PF BL-19A で STXM 測定を実施した [20]。入射 X 線のエネルギーは炭素の K 殻吸収端近傍である 280-320 eV とし、直線 X 線の偏光 (電場) 方向が延伸方向に対して平行および垂直方向それぞれとなるように試料を配置し、空間分解能 50 nm/px で測定をおこなった。

4. STXM による密度、C—C 結合配向の可視化

Fig. 4 は各延伸比における密度マッピングである。別途実施した WAXS 測定から推定された結晶化度をもとに平均密度を算出し、The Center for X-ray Optics (<https://www.cxro.lbl.gov/>) から取得した 318 ± 2 eV における LLDPE の質量吸収係数値を用いて各延伸比における試料厚みを推定することで、このエネルギーでの OD 像を密度像に変換している。各密度像をヒストグラムに変換したものを Fig.

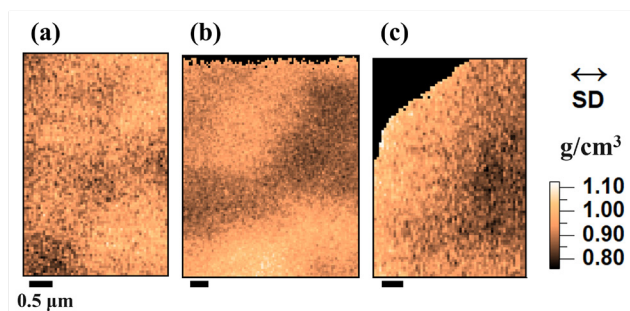


Figure 4 Density images at stretch ratios of (a) $\varepsilon = 1.0$, (b) 1.11, and (c) 1.17. The stretch direction (SD) is horizontal on the page.

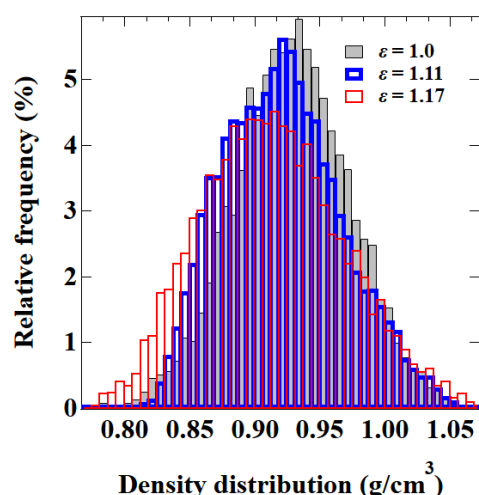


Figure 5 Density histogram at each stretch ratio.

5に、それぞれの延伸比における密度像の平均値をもとに算出した分散の平方根（標準偏差）をTable 1に示す。別途測定したUSAXS測定では、密度揺らぎの指標である散乱像の不変量は1YP以降、延伸比が増すと増大しており、これは延伸誘起密度揺らぎの増大を反映していると考えられる。Table 1に示す通り、各延伸比における密度像の分散の平方根も延伸比に対して増加し続けており、USAXS測定の結果と同様の傾向を示した。

Table 1 Standard deviation calculated from the density mapping at each stretch ratio.

Stretch ratio ε	1.0	1.11	1.17
Standard deviation of density in Fig. 4	4.46×10^{-2}	4.61×10^{-2}	5.51×10^{-2}

このことから、STXMを用いることで実空間でも延伸誘起密度揺らぎの推移を評価できることが示された。特徴的な点はFig. 5に示すように、延伸比 $\varepsilon = 1.00$ では一峰性であった密度分布が、 $\varepsilon = 1.11$ では二峰性となり、2YPである $\varepsilon = 1.17$ では再び一峰性へと変化することである。1YPから2YPにかけてメカニカルメルトが発生していたというWAXSの結果とあわせて考えると、STXMにおける密度分布の推移は次のように解釈できる。すなわち、 $\varepsilon = 1.11$

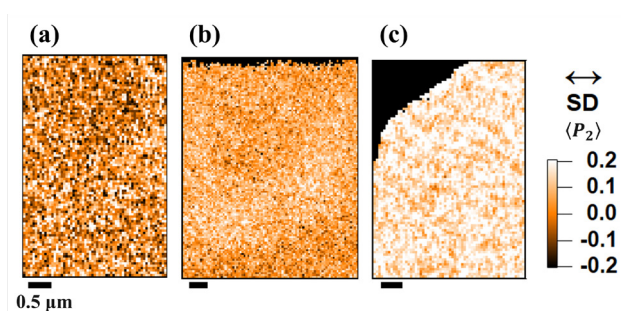


Figure 6 $\langle P_2 \rangle$ images at stretch ratios of (a) $\varepsilon = 1.0$, (b) 1.11, and (c) 1.17. The stretch direction (SD) is horizontal on the page.

では結晶の一部がメカニカルメルトしたことで、一時的に低密度領域が増加して二峰性の分布を示したと考えられる。その後、 $\varepsilon = 1.17$ にかけてメカニカルメルトがさらに進行したことで、系全体の密度揺らぎが増大しつつも、見かけ上一峰性の広い分布に収束したためだと推測される。

Figure 6は各延伸比におけるC—C結合の $\langle P_2 \rangle$ マッピングである。Figure 6はそれぞれFig. 4の密度マッピングと同視野であり、互に対応関係にある。USAXS散乱像のバタフライパターンより示唆されていた、低結晶化度領域（低密度領域）の方が高結晶化度領域（高密度領域）より変形し、配向するという不均一変形挙動を調べるため、Fig. 4(a-c)それぞれにおいて密度が上位15%である高密度領域と、下位15%である低密度領域におけるC—C結合の $\langle P_2 \rangle$ を抽出し、ヒストグラムを構成した(Fig. 7)。Figure 7から、未延伸から2YPにかけて、以下のように局所的な配向が推移することが確認された。 $\varepsilon = 1.00$ では、高密度、低密度領域の両方で $\langle P_2 \rangle$ 分布の中心は $\langle P_2 \rangle = 0$ であり、測定視野内でランダム配向しているC—C結合が支配的に存在する。一方で、 $\varepsilon = 1.11$ では、未延伸時と比較して高密度領域でも延伸方向にわずかに配向するものの、低密度領域におけるC—C結合の方がより顕著に配向する結果が得られた。これは、結晶化度揺らぎに起因する不均一変形を反映していると考えられる。そして、 $\varepsilon = 1.17$ では $\langle P_2 \rangle$ が更に増加するが、C—C結合の配向分布は高密度領域と低密度領域で同程度となり、視野全体でC—C結合の配向が不均一な状態から均一な状態へと推移していく様子が示された。

上記の密度像、 $\langle P_2 \rangle$ 像の推移と別途測定したX線散乱測定の結果を統合することで、未延伸時から2YPにかけてLLDPEの階層構造はFig. 8のように変化すると考えられる。STXMの結果で得られた低密度領域および高密度領域は、それぞれnon-fibril領域およびfibril領域といった、結晶化度が低い領域および高い領域の構造を反映している。未延伸状態では、非晶高分子鎖および結晶の高分子鎖軸は視野内でランダムに配向しており、密度分布は一峰性となる。

$\varepsilon = 1.11$ では、SAXSおよびWAXSの結果から、結晶においてメカニカルメルトおよびフラグメンテーションが生じることが明らかになっている。またSTXMの結果から、

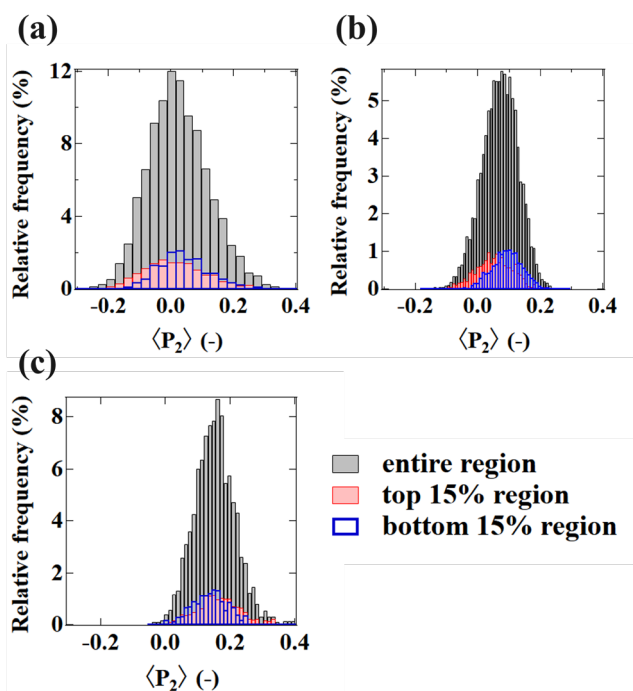


Figure 7 Histograms for $\langle P_2 \rangle$ images at stretch ratios of (a) $\varepsilon = 1.0$, (b) 1.11, and (c) 1.17.

高結晶化度領域と比較して、低結晶化度領域の方が非晶高分子鎖および結晶の高分子鎖軸が延伸方向に配向しやすく、また変形しやすいことが分かっている。したがって、この延伸比では、変形が大きい低結晶化度領域で主にメカニカルメルトとフラグメンテーションが生じていると考えられる。これにより、低結晶化度領域で局所的な密度の低下が生じる。一方で高結晶化度領域では、延伸に依らず結晶構造が保持されやすいため、メカニカルメルトは低結晶化度領域ほど起こらず、結晶の高分子鎖軸が延伸方向に対して平行になる傾向も弱くなると考えられる。これらの領域間における結晶構造の変化・変形の仕方の違いが、サブミクロンスケールでの延伸誘起密度揺らぎおよび高分子鎖配向の空間的不均一性を引き起こす要因となる。また、この密度揺らぎは結晶のメカニカルメルトによっても増幅されると考えられ、 $\varepsilon = 1.11$ における密度分布は二峰性となり、これは USAXS 測定の結果と同じ傾向を示す。

$\varepsilon = 1.11$ 以降、高結晶化度領域で保持されていた結晶はメカニカルメルトとフラグメンテーションを起こすため、密度分布は二峰性から一峰性のような広い密度分布へ推移する。そして、 $\varepsilon = 1.17$ において、フラグメンテーションした結晶の高分子鎖軸が回転し、低結晶化度領域における非晶高分子鎖と同様の配向を示すようになる。これは、応力が絡み合いを持つ高分子鎖を延伸方向に配向させるよりも、結晶のフラグメンテーションを優先して引き起こし、その後、破碎した結晶が高分子鎖よりも容易に回転・配向することを示している。したがって、各領域における $\langle P_2 \rangle$ の分布に有意な違いは見られないが、 $\varepsilon = 1.17$ までにおいて、Fig. 8 に示すような領域ごとの不均一な変形が生じて

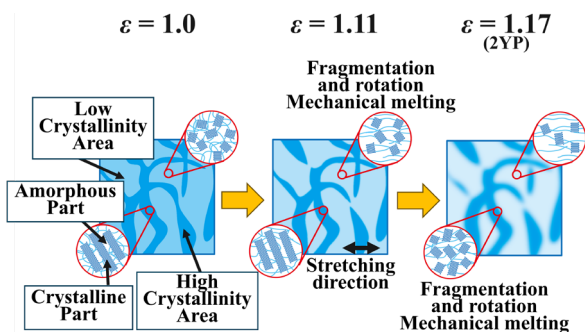


Figure 8 Schematic illustrations of the changes in the hierarchical structures under stretching.

いると考えられる。メカニカルメルトと結晶のフラグメンテーションにより、高結晶化度領域の密度は低下しつつも、 $\varepsilon = 1.17$ では全体の密度揺らぎ自体が増大するという結果は、USAXS のバタフライパターンの結果と一致している。

5. まとめ

本稿では STXM と X 線散乱法を相補的に組み合わせることで、2つの降伏点を示す LLDPE の延伸過程における、サブミクロンスケールの構造変形挙動を実空間で評価した研究を紹介した。従来の X 線散乱法では照射領域内の平均的な情報（逆空間）に留まっていたのに対し、STXM を活用することで、異なるひずみ領域における局所的な密度揺らぎ・C—C 結合（高分子鎖軸）の配向不均一性を直接可視化・定量化することに成功した。特に、1YP と 2YP の間 ($\varepsilon = 1.11$) において、結晶化度に依存した不均一変形が実空間で生じていることを突き止め、これが USAXS で観測される延伸誘起密度揺らぎ（バタフライパターン）の本質であることを直接的に証明した。本手法は、平均化された情報だけでは得られなかった局所的な構造情報の空間的不均一性とその推移を統計的かつ視覚的に評価できる点で極めて優れており、結晶性高分子の破壊メカニズムの解明や、環境負荷低減に向けた長寿命化材料の設計指針の構築に大きく貢献することが期待される。

一方で、STXM 測定において試料の本質的な化学・構造状態を正確に捉えるためには、超薄切片試料の調製段階において細心の注意を払う必要があった。特に、軟 X 線領域における炭素の K 殻吸収端近傍の測定では、試料がわずかでも厚すぎると X 線の透過光強度が著しく低下し、OD が飽和して正確な化学結合の情報が得られなくなる。初期の測定においては、クライオミクロトームによる超薄切片の作製が安定せず、貴重なマシンタイムの最中に OD の飽和に直面し、測定の成否に苦慮する場面もあった。試行錯誤を積み重ね、X 線を適度に透過させる絶妙な厚みの切片を安定して切り出す技術を習得したことが、今回の精密な不均一配向解析を支える重要な鍵となった。

今後は、本手法をさらに発展させ、PE 以外の様々な高分子試料への配向解析へと展開していく予定である。さら

に、単一成分の結晶性高分子に留まらず、高分子ブレンドや共重合体といった相分離構造を有する系への適用も視野に入れている。相分離構造の界面や各ドメインにおいて、変形時にどのような局所的変形や配向の空間的不均一が生じるかを実空間で明らかにすることで、環境負荷低減に資するリサイクル高分子やバイオプラスチックをはじめとした次世代高分子材料の機能向上、および材料長寿命化のための明確な設計指針の構築を目指したい。

謝辞

本研究はJSPS 科研費特別研究員奨励費 JP23KJ1338 の助成を受けたものです。SPRING-8 BL03XU でのX線散乱測定（課題番号：2023A7214, 2023B7263）においてお世話になりました、ビームライン担当者である増永啓康博士にこの場を借りて感謝申し上げます。高エネルギー加速器研究機構のPF BL-19A でのSTXM 測定では、共同利用実験課題（2020G091, 2021G680）によって実施されました。測定に際して多くのご協力を頂いた、武市泰男博士、山下翔平博士、若林大佑博士に厚く御礼申し上げます。

引用文献

- [1] G. Strobl, *The Physics of Polymers*, Springer (2007).
- [2] A. Galeski, *Prog. Polym. Sci.* **28**, 1643 (2003).
- [3] S. Xu, J. Zhou, and P. Pan, *Prog. Polym. Sci.* **140**, 101676 (2023).
- [4] N. W. J. Brooks, A. P. Unwin, R. A. Duckett, and I. M. Ward, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* **34**, 29 (1995).
- [5] M. F. Butler, A. M. Donald, and A. J. Ryan, *Polymer* **38**, 5521 (1997).
- [6] M. F. Butler, A. M. Donald, and A. J. Ryan, *Polymer* **39**, 39 (1998).
- [7] R. Hiss, S. Hobeika, C. Lynn, and G. Strobl, *Macromolecules* **32**, 4390 (1999).
- [8] N. Yagi and K. Inoue, *J. Appl. Crystallogr.* **36**, 783 (2003).
- [9] M. Takenaka, H. Shimizu, and S. Nishitsuji, *Phys. Rev. E* **75**, 061802 (2007).
- [10] M. Kishimoto, K. Mita, H. Ogawa, and M. Takenaka, *Macromolecules* **53**, 9097 (2020).
- [11] J. Bastide, L. Leibler, and J. Prost, *Macromolecules* **23**, 1821 (1990).
- [12] E. Mendes, R. Oeser, C. Hayes, F. Boue, and J. Bastide, *Macromolecules* **29**, 5574 (1996).
- [13] T. Hashimoto and K. Fujioka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 356 (1991).
- [14] M. Arakawa, M. Kishimoto, Y. Nakanishi, K. Mita, and M. Takenaka, *Polym. J.* **54**, 243 (2022).
- [15] V. I. Gerasimov, Y. V. Genin, and D. Y. Tsvankin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **12**, 2035 (1974).
- [16] J. C. Lucas, M. D. Failla, F. L. Smith, L. Mandelkern, and A. J. Peacock, *Polym. Eng. Sci.* **35**, 1117 (1995).
- [17] V. Gaucher-Miri and R. Séguéla, *Macromolecules* **30**,

1158 (1997).

- [18] A. L. D. Kilcoyne, T. Tyliczszak, W. F. Steele, S. Fakra, P. Hitchcock, K. Franck, E. Anderson, B. Harteneck, E. G. Rightor, G. E. Mitchell, A. P. Hitchcock, L. Yang, T. Warwick, and H. Ade, *J. Synchrotron Rad.* **10**, 125 (2003).
- [19] T. Ohgashi, H. Arai, T. Araki, N. Kondo, E. Shigemasa, A. Ito, N. Kosugi, and M. Katoh, *J. Phys.: Conf. Ser.* **463**, 012006 (2013).
- [20] Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, K. Ono, and Y. Takahashi, *Chem. Lett.* **43**, 373 (2014).
- [21] O. Dhez, H. Ade, and S. G. Urquhart, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **128**, 85 (2003).
- [22] J. Fu and S. G. Urquhart, *Langmuir* **23**, 2615 (2007).
- [23] J. Fu and S. G. Urquhart, *J. Phys. Chem. A* **109**, 11724 (2005).
- [24] D. Hernández Cruz, M.-E. Rousseau, M. M. West, M. Pézolet, and A. P. Hitchcock, *Biomacromolecules* **7**, 836 (2006).

（原稿受付日：2026 年 6 月 5 日）

著者紹介

荒川勝利 Masato ARAKAWA



京都大学大学院 工学研究科高分子化学専攻 博士後期課程3年（受賞当時）
〒615-8246 京都府京都市西京区京都大学桂
e-mail: arakawa.masato.i86@kyoto-u.jp

略歴：2023 年日本学術振興会特別研究員 DC1, 2026 年京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 博士(工学)取得。
最近の研究：X線による結晶性高分子の階層構造と力学物性の相関解析。

趣味：スキューバダイビング。旅行。

竹中幹人 Mikihito TAKENAKA



京都大学 化学研究所 教授
〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄京都大学化学研究所
e-mail: takenaka@scl.kyoto-u.ac.jp

略歴：2016 年 京都大学化学研究所 教授。博士（工学）。

最近の研究：ガラス状高分子の破壊挙動に関する研究。

趣味：散策。