炭酸ガスレーザー加熱延伸法により作製された ポリエチレンテレフタレート繊維の構造

信州大学繊維学部 伊香賀敏文・小林 厚・大越 豊・後藤康夫・奈倉正宣
京都工芸繊維大学工芸学部 浦川 宏・梶原莞爾

The Structure of Poly (ethylene terephthalate) Fiber Drawn with CO₂ Laser Heating

*Toshifumi Ikaga^{*1}, Atsushi Kobayashi^{*1}, Yutaka Ohkoshi^{*1},
Yasuo Gotoh^{*1}, Masanobu Nagura^{*1}, Hiroshi Urakawa^{*2} and Kanji Kajiwara^{*2}*

^{*1}Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,
3-15-1, Tokida, Ueda, Nagano, 386-8567, Japan

^{*2}Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology,
Goshokaidoucho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585, Japan

Abstract: Poly(ethylene terephthalate) fibers were continuously drawn to high draw ratios under heating by CO₂ laser irradiation. The structure of the drawn fiber was analyzed based on measurements of refractive index, wide-angle x-ray diffraction, and small-angle x-ray scattering. The average refractive index, birefringence, crystallite size, crystal orientation and the long period of the fiber structure were found to increase with the draw ratio. However, for fibers drawn to a final ratio of 6:1, neither the diameter of the laser beam, the feed speed, nor the laser power affected the fiber structure appreciably. The crystallite size and long period of a fiber drawn to a ratio of 4:1 were both altered more after annealing at fixed fiber length than for the 6:1 fiber. The lamellae structure inclination angle of samples drawn to both 6:1 and 4:1 was about 60°, decreasing after annealing to 50° for the 6:1-drawn samples and 30° for the 4:1-drawn samples.

(Received 18 July, 2001; Accepted 31 August, 2001)

1. 諸 言

ポリエチレンテレフタレート（以下PET）は中結晶性高分子であり、機械特性、寸法安定性、耐薬品性などが優れているため、エンジニアリングプラスチックとして使用されている。また、PET繊維は合成繊維の中で最も生産量が多く、衣類やタイヤコードなどに使用されている。繊維材料は力学的性質が重要視されるが、ポリエチレンや一部の芳香環、異節環をもつ剛直性ポリマー繊維を除いて、理論値に近い力学的性質を得られていない。可とう性高分子であるPET繊維の場合は、分子鎖の絡み合いが生ずることや折り畳み構造が形成可能であることから、分子鎖の完全配向は困難である。また、通常の延伸工程では、分子が揃うほど配向結晶化速度が増すため、分子鎖が充分配向する前に結晶化してしまう。この結果、中結晶性高分子の力学的性質は主に非晶相によって決定される[1]。PET繊維の高強度・高弾性率化については、低結晶性かつ低配向性未延伸

糸を高倍率延伸することによる高強度化がデュポン社より報告されて以来[2]、折り畳み鎖を引き伸ばして力学的性質を向上させる研究が盛んになされている[3-14]。また、超高分子量化による高強度化や[15-17]、臨界圧力以上のCO₂中で未延伸糸を延伸した後に2段目の延伸をすることで、強度、弾性率が増加する報告もされている[18]。しかし、いずれも生産性やコスト上の問題で工業化には至っていない。

レーザー加熱延伸法は、強力な赤外線光束を延伸工程繊維に照射し、繊維を急速に加熱し延伸する方法である。この延伸法の特徴は、熱放射による加熱であるため、材料の吸収係数が適度であれば、走行中の繊維を均一かつ瞬間的に加熱できることである。本研究で使用した炭酸ガスレーザーの波長 10.6 μm は、高分子鎖の骨格振動領域に相当し、ほとんどの高分子材料によって強くではないが吸収される波長である[19]。シミュレーション結果によれば、温度が均一になるまでの所要時間は、熱放射による加熱の方

が熱伝達によるよりも一桁以上短い[20]。また、延伸時の歪速度は最大 10^4 s^{-1} 以上に達する[21]。

本研究ではコマーシャルグレードの繊維用ポリエチレンテレフタレート（以下 PET）単繊維($IV=0.621 \text{ dl/g}$)に炭酸ガスレーザーを照射して加熱して1段階で延伸した繊維の屈折率測定、広角 X 線回折測定、小角 X 線散乱像撮影を行った。

2. 実験

2.1 試料

本研究では原料高分子に固有粘度 $[\eta]=0.642 \text{ dl/g}$ の帝人株式会社製 PET チップ Super Bright を使用し、ヤマト化学社製角形真空定温乾燥機 DP-43、三菱スクロール型真空ポンプ VP-SW-B310S により、 120°C で12時間減圧乾燥後、減圧したまま昇温速度 10°C/h で 180°C まで昇温、 180°C で1時間保持後、紡糸に供した。ムサシノキカイ(株)社製 NT-16129 型押出機により、吐出温度 280°C 、吐出量 4.95 g/min の条件で、直径 0.5 mm 、 $L/D = 5$ 、1hole のノズルから押出し、 250 m/min で巻き取った単繊維を延伸実験に供した。この繊維（以下“未延伸繊維”と呼ぶ）の直径は $137 \mu\text{m}$ であり、屈折率測定ならびに広角 X 線回折測定より、ほぼ非晶・無配向であることを確認した。炭酸ガスレーザーの吸収率は72%である。未延伸繊維を α -クロロフェノールに溶解して、ISO1628-5 に準じて測定した粘度数は 0.621 dl/g であった。

2.2 炭酸ガスレーザー加熱延伸

本研究で用いた炭酸ガスレーザー加熱延伸装置の概要を図1に示す。射出されたレーザー光をレンズにより集光し、焦点後で繊維に照射させる。レーザー光の照射によって加熱された繊維は、送出ローラーと巻取ローラーの速度差によって設定された倍率で連続的に延伸され、巻き取られる。単位質量の繊維が実際に走行中に吸収する赤外線エネルギーの量は、レーザー出力が大きいほど、繊維の送出速度が遅いほど、レーザー光が繊維に照射される位置でのビーム直径が小さいほど大きくなる。この直径（以下“照射直径”と呼ぶ）は、レンズから繊維までの距離 L を変えることで設定できる。本研究では延伸倍率（2–6 倍）、レーザ

Fig.1 Schematic diagram of drawing device.

ー出力（10 – 30 W）、繊維の送出速度（6 – 16 m/min）、照射直径（2.5 – 4 mm）で実験を行った。いずれの条件でも最低 30 秒間は安定して巻き取れた。また、いくつかの試料については、延伸後空気中で 160°C 、1時間の定長熱処理を行った。

加熱光源である炭酸ガスレーザーには、鬼塚硝子社製の PIN-20S 型を使用した。公称定格出力は 20 W、出射口でのビーム径（強度が光軸での強度の $1/e^2$ になる位置の直径）5 mm、ビーム広がり角 1.0 mrad である。また、レーザー集光用レンズには焦点距離 50 mm のものを用いた。

表1に本研究で行ったレーザー加熱延伸条件を示す。各パラメーターを変化させてそれぞれの依存性を調べた。

2.3 屈折率測定

Carl-Zeiss Jena 社製インターファコ型干渉顕微鏡を用いて、繊維の直径とレターデーションを測定し、試料の繊維軸に対して平行方向に対する屈折率($n_{\parallel}$)と垂直方向に対する屈折率($n_{\perp}$)を算出した。全ての試料について各5本測定し、平均値をその試料の屈折率とした。浸漬液にはリン酸トリクレジル、ヨウ化メチレンを用いた。浸漬液の屈折率は、アタゴ株式会社製屈折計 4T 型を用いて測定した。式 (1) と式 (2) により平均屈折率 $\bar{n}$ と複屈折度 Δn を算出した。

$$\bar{n} = \frac{n_{\parallel} + 2n_{\perp}}{3} \quad (1)$$

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (2)$$

2.4 広角 X 線回折測定

理学電気株式会社製 X 線回折測定装置(RAD-C12)により広角 X 線回折測定を行った。X 線源は電圧 40 kV、電流 150 mA で発生させた Cu-K α 線(波長(λ)= 0.154 nm)であり、Ni フィルターを通過させて使用した。

赤道上および子午線上の回折角方向の強度プロファイルからその試料の(010)面、($\bar{1}10$)面、(100)面、($\bar{1}05$)面に対応する回折角(θ)と、各面に対する半価幅を決定した。半価幅は、装置自体による広がりを補正し、波長(λ)= 0.154 nm 、回折角(θ)、半価幅(β)、 $K=1$ とおいた Scherrer の式 (3)から微結晶サイズ(D)を算出した。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

また、各々の方位角強度プロファイルも測定した。得られた方位角(ϕ)方向の強度プロファイルについて、(010)面および(100)面回折については $m = 2.5$ とした Pearson VII 型(式 4)で、また($\bar{1}05$)面回折については Gauss 型(式 5)の強度分布を持つピーク群が配向軸を軸とした一定方位角の

円を描く位置に分布すると仮定して計算した強度分布[22]によって近似した。得られた各近似曲線について、式(6)、(7)より結晶部の配向軸に対する配向度(f_c)を求めた。尚 I_0 はピーク強度、 ϕ_p はピーク位置、 σ はピーク幅、 m は曲線の形状を反映する係数である。

$$I(\phi) = \frac{I_0}{\left\{1 + 4 \left(\frac{\phi - \phi_p}{\sigma} \right)^2 \left(\frac{1}{2^m} - 1 \right) \right\}^m} \quad (4)$$

$$I(\phi) = I_0 \exp \left\{ - \left(\frac{\phi - \phi_p}{\sigma} \right)^2 \right\} \quad (5)$$

$$f_c = \frac{3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{3 \cos^2 \phi_p - 1} \quad (6)$$

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \quad (7)$$

2.5 小角 X 線散乱像撮影

回転対陰極型超高輝度 X 線発生装置 (理学電気株式会社, FR-D) と side by side 型多層膜ミラー (Osmic Inc, USA, Confocal Max-Flux Optics) からなる点収束型光学系を用いて、小角 X 線散乱像を撮影した。光源は Cu-K α 線であり、撮像には分解能 100 μ m, 画素数 1150 $\times$ 1150 のイメージングプレートを用いた。X 線の波長は 0.154 nm, 管電圧 50 kV, 管電流 70 mA である。カメラ長は 600 mm, 露光時間は各試料あたり 1 時間である。

2.6 高速度ビデオカメラ撮影

繊維と平行方向に移動可能なステージ上に固定した NAC 社製 MEMRECAMci ST-569-J 型高速度ビデオカメラに撮影倍率 6 倍のテレセントリックレンズを取り付け、延伸点付近の画像を撮影することにより、ネック状変形点の位置と変動範囲を測定した。

3. 結果と考察

3.1 分子配向・微結晶サイズ・結晶配向度

表 1 に屈折率測定により得られた平均屈折率と複屈折の値を示す。平均屈折率は非晶性の 2 倍延伸試料が 1.57 と低く、他の配向結晶化した試料は延伸条件によらずほぼ 1.59 $\sim$ 1.6 である。従って、延伸倍率 2 倍以下ではほぼ非晶状態であり、4 倍以上で配向結晶化していること、および

Fig. 2 Azimuthal profiles (·) and the Fitting Curve (—) by the folded Gaussian distribution for ($\bar{1}05$) Surface of Sample No. 21.

4 倍以上に延伸した繊維の結晶化度にはあまり大きな差が無いことがわかる。一方、複屈折は延伸倍率に大きく依存するが、延伸倍率 6 倍についてレーザー出力、繊維の送出速度、照射直径を変えた試料についてはいずれも 0.20 前後の値をとる。これまでに報告されている PET の固有複屈折が 0.23 前後[23,24]であることを考えると、6 倍延伸試料では分子配向がほぼ飽和している。

図 2 は試料 No. 21 について測定した ($\bar{1}05$) 面の方位角 (ϕ) 方向の強度プロファイルの実測値と近似曲線を示す。完全な c 軸配向を仮定すると ($\bar{1}05$) 面法線の方位角は 10.6° になるはずであるが、実際には配向軸方向と c 軸が一致しないため、($\bar{1}05$) 面の方位角方向がずれる。この現象を利用して、PET の配向軸方向が c 軸方向から ($\bar{2}30$) 面方向に傾いていると仮定して[25]、配向軸に対する c 軸の傾斜角 (tilt angle) を求めた。

表 1 に広角 X 線回折測定により得られた微結晶サイズ、結晶配向度、($\bar{1}05$) 面の方位角、および c 軸の傾斜角を示す。試料 No. 1 は結晶化していないため、X 線回折ピークが現れなかった。延伸倍率が 4 倍から 6 倍に増加すると微結晶サイズ、結晶配向度は増加し、tilt angle は小さくなる。ただし、結晶配向度の増加率よりも複屈折の増加率の方が大きいことより、結晶部よりも非晶部の配向増加率の方が大きい。またいずれも微結晶サイズの増加割合は (010) 面が最も大きく、($\bar{1}05$) 面が最も小さい。一方、6 倍延伸した試料については、形成された繊維構造の送出速度依存性、照射直径依存性、レーザー出力依存性は明確ではない。

もし全ての延伸条件において延伸点が一位置に固定されているならば、走行中の繊維に吸収される赤外線エネルギーが大きい条件ほど延伸点での繊維温度が上昇し、得られる繊維の構造は大きく変化するはずである。図 3, 4 は、高速度ビデオカメラ撮影により得られたネック状変形点の位置とその変動範囲を示したものである。x 軸は繊維軸とレーザー軸の交点を 0 した時の繊維軸方向への距離を示し、上流方向が負である。図 3 よりネック状変形点の位

Table1 The Drawing condition and fiber structures.

Sample No.	Draw Ratio	Laser Power / W	Feed Speed /m·min ⁻¹	Diameter of Laser / mm	Average of Refractive Index	Birefringence x10 ³	Crystallite Dimensions / nm				Crystal Orientations			Azimuthal Angle to (105) / deg.	Tilt Angle to (230) / deg.	Long Period / nm
							010	110	100	105	010	100	105			
1	2	22.5	14	4.0	1.57	23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	4	22.5	14	4.0	1.59	186	4.0	2.9	2.9	6.3	0.970	0.972	0.975	8.2	6.9	13.7
3	6	22.5	14	4.0	1.59	215	4.9	3.4	3.3	6.7	0.981	0.976	0.981	9.5	4.6	14.2
4	6	10	8	4.0	1.59	198	4.3	3.0	3.1	6.0	0.983	0.980	0.984	8.9	5.5	14.3
5	6	12	8	4.0	1.60	200	2.6	2.0	2.5	6.2	0.969	0.953	0.983	8.3	6.6	14.5
6	6	15	8	4.0	1.60	207	5.1	3.6	3.4	6.5	0.989	0.987	0.988	9.0	5.4	14.3
7	6	18	8	4.0	1.60	200	4.9	3.6	3.3	6.8	0.987	0.984	0.986	9.1	5.2	14.3
8	6	22.5	8	4.0	1.59	209	3.3	2.4	3.1	5.7	0.977	0.977	0.985	8.1	7.2	14.6
9	6	25	8	4.0	1.59	199	6.5	4.1	3.5	7.6	0.984	0.979	0.983	9.3	4.8	14.4
10	6	30	8	4.0	1.60	202	5.5	4.0	3.6	6.5	0.986	0.984	0.986	9.3	4.8	14.4
11	6	22.5	6	4.0	1.59	210	3.5	2.5	3.2	6.3	0.987	0.984	0.987	8.1	7.0	14.5
12	6	22.5	10	4.0	1.59	212	5.6	4.1	3.5	6.5	0.984	0.981	0.985	9.2	5.0	14.6
13	6	22.5	12	4.0	1.60	206	4.7	3.4	3.3	6.0	0.984	0.982	0.984	9.2	5.1	14.5
14	6	22.5	16	4.0	1.59	208	4.8	3.5	3.3	6.1	0.988	0.986	0.988	8.9	5.5	14.8
15	6	22.5	8	2.5	1.59	208	5.9	4.2	3.8	7.2	0.984	0.983	0.988	9.5	4.6	14.1
16	6	22.5	8	3.0	1.59	213	5.8	4.2	3.7	7.5	0.988	0.986	0.986	9.5	4.6	14.1
17	6	22.5	14	2.5	1.59	206	5.6	3.7	3.4	7.4	0.966	0.961	0.969	10.6	2.9	14.7
18	6	22.5	14	3.0	1.59	202	5.3	3.7	3.5	6.7	0.987	0.984	0.985	9.3	4.8	14.9
19	4	Annealed Sample2 at 160°C, 1hour					7.7	5.6	4.0	6.1	0.961	0.964	0.978	7.2	10.7	11.6
20	6	Annealed Sample3 at 160°C, 1hour					3.8	3.5	3.2	6.7	0.981	0.976	0.976	7.7	8.2	13.4
21	6	Annealed Sample8 at 160°C, 1hour					6.5	4.5	3.9	7.8	0.990	0.989	0.990	9.2	5.0	13.5

Fig. 3 Location of neck-like deformation observed by high-speed video camera. Fiber feed speed 8 m/min, laser beam diameter 4 mm.

Fig. 4 Location of neck-like deformation observed by high-speed video camera. Laser power 22.5 W, diameter 4 mm.

位置変動はいずれも繊維直径と同程度の 0.2 mm 程であり、ネック状変形点の位置はレーザー出力が増すほどレーザー照射範囲内で上流側へ移動する。また図 4 より繊維の送出速度が増すとネック状変形点の位置は下流側に移動し、その位置がレーザー光軸付近に近づく急激に位置変動が大きくなる。以上の様に、6 倍延伸では他の延伸条件を変化させてもネック状変形点の位置が移動するため、ネック状変形点での温度および張力に大きな変化が生じず[21]、分子配向・結晶配向・微結晶サイズに明瞭な差が出なかったのであろう。

延伸後に定長熱処理すると、いずれも特に赤道方向の微結晶サイズが増加した。また、tilt angle は試料 No. 19, 21 で増加、No. 20 で小さくなった。

3.2 長周期構造

図 5 に小角 X 線散乱の IP 画像を示す。倍率が 4 倍以上の試料では全て子午線方向に散乱像が現れる。この散乱像は出力が大きいほど、また繊維の送出速度が遅いほど明瞭になる。また、照射直径依存性に関しては No. 15 試料の散乱像が最も明瞭である。従っていずれも走行中の繊維が吸収する赤外線エネルギーが大きいほど長周期構造が明瞭になっている。また定長熱処理することにより、熱処理前よりも散乱像が明瞭になる。特に、4 倍延伸試料は熱処理によって長周期が明瞭に小さくなり、繊維構造が大きく

Fig. 6 SAXS profiles of Sample No.8. Integrated intensities are obtained for each $0.204 \text{ nm}^{-1} q_e$ range. The midpoint of q_e are $\circ$: 0.102 nm^{-1} , $\bullet$: 0.306 nm^{-1} , $\triangle$: 0.509 nm^{-1} , $\blacktriangle$: 0.713 nm^{-1} , $\square$: 0.917 nm^{-1} , $\blacksquare$: 1.121 nm^{-1} , and ∇ : 1.324 nm^{-1} .

変化していることがわかる。

これらの IP データから、定量的な情報を得るために数値解析を行った。X 線光軸を原点として赤道軸、子午線軸に対してデータを折り畳むことより第 1 象限にまとめ、 q_e 方向に対して 0.204 nm^{-1} 幅に分割し、それぞれの範囲で q_m 方向に対する積分強度プロファイルを求めた。 q_e の積分範囲の中央値を、それぞれのプロファイルの代表値とした。図 6 は No. 8 試料について求めた積分強度プロファイルを示したものである。これらのプロファイルを、各々の q_e について赤道上および赤道について対称な合計 3 つの Gauss 型曲線の和として表現し、層線ピークの強度と位置を求めた。図 7 に 4 倍延伸試料と 6 倍延伸試料、およびそれらを定長熱処理した試料について求めた値、図 8 にレーザー出力依存性を示す。また散乱強度が最大になる位置の q_m より、長周期(d)を Bragg 式(8)から算出し表 1 に示した。

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (8)$$

いずれの試料についても強度が最大になる位置は子午線から外れており、4 点像である。6 倍延伸試料に関してはいずれも各 q_e でのピーク位置 (図 7(a)) はほぼ変わらない。また 6 倍延伸した試料ではいずれも $(q_e, q_m) = (0.7, 0.43)$ 付近に散乱強度の最大点があるのに対し、4 倍延伸試料の強度最大点は q_m が多少大きく、長周期も短い。

最大散乱強度は 6 倍の方が大きい。また同じ 6 倍でもレーザー出力が大きく、繊維の送出速度が遅いほうが散乱強度は強く、その分熱処理による強度増加量は小さい。繊維が吸収する赤外線エネルギーが大きいほどネック状変形点位置が上流側に移動することから、増加した赤外線エネルギーはそのほとんどが延伸後の繊維温度を上昇させることに費やされる。この結果ネック状変形後に結晶部と非晶部の相分離が進み易く、長周期構造がより明瞭に観測されたので

Fig. 5 SAXS patterns.

Fig. 7 Effect of DR & annealing on peak position (a) and intensity (b) of SAXS pattern obtained from integrated intensity profiles; ○:No.2, ●:No.19, △:No.3, ▲:No.20, □:No.8, and ■:No.21.

Fig. 8 Effect of laser power on peak position (a) and intensity (b) of SAXS pattern obtained from integrated intensity profiles; ○:No.4, ●:No.5, △:No.6, ▲:No.7, □:No.8, ■:No.9, and ▽:No.10.

あろう。

図 8(a)で、繊維が吸収する赤外線エネルギーが大きくなると散乱強度は大きくなるが、散乱強度が最大になる位置にほとんど変化が見られないことは注目に値する。 q_e が小さい部分でピーク位置 (q_m) がばらついているのは、図 6に見られるようにこれらの q_e での強度プロフィールにダイレクトビームの影響が強く出ていたためであり、この光学系特有のダイヤモンド型ビームプロファイルに起因する。これに対して、定長熱処理した場合(図 7)には、散乱強度が大きくなるのみならず散乱強度が最大になる位置の q_m は大きく、 q_e は小さくなる。従って、延伸後の定長熱処理によって形成される繊維構造と、繊維に吸収される赤外線量を増すことによって延伸後の繊維温度を上昇させて得た繊維構造は明瞭に異なる。

熱処理の結果、散乱強度が最大になる位置の子午線からの傾き角は、6 倍延伸試料では約 60° から約 50° に、4 倍延伸試料では約 30° にそれぞれ減少する。このことから 6 倍延伸試料は 160°C の定長熱処理によっても基本的な繊維構造は変化せずにラメラ晶が繊維軸と垂直方向に多少成

長するだけなのに対し、4 倍延伸試料は熱処理によって繊維構造が大きく変化している。このことは 6 倍延伸した繊維の構造が 4 倍延伸繊維の構造よりも安定していることを示しており、力学的性質が延伸倍率 5 倍以上で大きく増加すること[26]と対応している。

4. 結論

PET 単繊維(0.621 dl/g)を炭酸ガスレーザー加熱延伸し、試料の屈折率測定、広角 X 線回折測定および高輝度高分解能の小角 X 線散乱像撮影を行い、形成された繊維の構造を解析した。その結果、延伸倍率の増加と共に複屈折、平均屈折率、微結晶サイズ、結晶配向度、長周期が増加する。また、走行中の繊維が吸収する赤外線エネルギーが大きい(レーザー出力が大きい、繊維の送出速度が遅い、照射直径が小さい)ほど、長周期構造はより明確になる。定長熱処理をすると、長周期構造はより明瞭になり、繊維軸と散乱が極大になる方向のなす角は 6 倍延伸繊維の場合約 60° から約 50° に、4 倍延伸繊維では約 30° に低下する。

謝辞

試料を提供していただいた帝人株式会社および延伸点位置測定にご協力いただきました新内幹弘氏に感謝致します。本研究の一部は、文部省科学研究費補助金(COE 形成基礎研究費；10CE2003)の補助を受けた。

文献

1. T. Kunugi, A. Suzuki, and M. Hashimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 9 (1981).
2. *Jpn. Tokkyo Koho*, S41-7892.
3. K. Itoyama, *J. Polym. Sci.*, **25**, 331, (1987).
4. A. Nagai *Sen'i Kikai Gakkaishi*, **48**, 419, (1995).
5. T. Kitao, and T. Funabiki, *Kobunshi Ronbunshu*, **42**, 159, (1985).
6. Bin Huang, M. Ito, K. Takahashi, and T. Kanamoto, *Polymer*, **35**, 1329 (1994).
7. *Jpn. Tokkyo Koho*, S61-75811.
8. T. Kunugi, I. Akiyama, M. Hashimoto, *Polymer*, **23**, 1193 (1982).
9. T. Kunugi, I. Akiyama, M. Hashimoto, *Polymer*, **23**, 1199 (1982).
10. T. Kunugi, T. Ikuta, M. Hashimoto, and K. Matsuzaki, *Polymer*, **23**, 1983, (1982).
11. T. Kunugi, *Sen'i Gakkaishi*, **38**, P-257, (1982).
12. T. Kunugi A. Suzuki, and J. Itoda, *Kobunshi Ronbunshu*, **47**, 961, (1990).
13. T. Kunugi A. Suzuki, and E. Kubota, *Kobunshi Ronbunshu*, **49**, 161, (1992).
14. A. Suzuki, S. Maruyama, and T. Kunugi, *Kobunshi Ronbunshu*, **49**, 741, (1992).
15. M. Ito, K. Takahashi, and T. Kanamoto, *Polymer*, **31**, 58 (1990).
16. M. Ito, K. Takahashi, and T. Kanamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1257, (1990).
17. M. Ito, Y. Wakayama, and T. Kanamoto, *SEN-I GAKKAISHI*, **48**, 569, (1992).
18. T. Hobbs, and A. J. Lesser, *Polymer*, **41**, 6223 (2000).
19. *Jpn. Tokkyo Koho*, S61-75811.
20. Y. Ohkoshi, T. Ikaga, M. Niuchi, W. Okumura, T. Yamaguchi, A. Kobayashi, Y. Gotoh, and M. Nagura, *Fiber Preprints, Japan*, **55**, 59, (2000).
21. T. Yamaguchi, W. Okumura, T. Ikaga, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, and M. Nagura, *Preprint of 39th SICE conference Japan*, **101C-6**, (2000).
22. W. Ruland and H. Tompa, *Acta Cryst.*, **A24**, 93 (1968).
23. A. Wlochowicz, J. Janicki, and S. Rabiej, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1653, (1985).
24. S. K. Garg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2857, (1982).
25. R. de P. Daubeney, and C. W. Bunn, *Proc. Roy. Soc.*, **A266**, 531 (1954).
26. T. Ikaga, A. Kobayashi, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, and M. Nagura, *Sen'i Gakkaishi*, (in this issue).