繊維構造の形成機構と高性能繊維の開発

鞠 谷 雄 士

1. はじめに

繊維構造モデルの変遷の歴史の中で、折り畳み鎖結晶の発見が重要な役割を果たしたことはいうまでもない。すなわち高分子説確立初期の「ふさ状ミセルモデル(H. F. Mark)」、「ふさ状ミセルマイクロフィブリルモデル(K. Hess, H. Kiessig)」に対し、A. Keller による結晶ラメラの折り畳み鎖構造の概念を取り入れて「パラクリスタル層構造モデル(R. Bonart, R. Hosemann)」が提案された。これに続く「緊張タイ分子(A. Peterlin)」の概念の導入、「シシカバブ構造の発見(J. Pennings)」、「かみあわせシシカバブ構造モデル(A. Keller)」の提案などは、その後現在まで続く高性能繊維開発の手法を探索する過程で、研究の方向性に重要な指針を与えている。このあたりの経緯は梶による総説に詳しく記述されている^{1,2)}。

繊維の高強度・高弾性率化に関しては多くの書籍、総説、文献があるが³⁻⁵⁾、その論点は、化学構造に基づいて理想強度を予測するものから⁶⁾、欠陥の存在を認めたうえで強度を理論的に予測するもの⁷⁾、さらに、より現実的に分子量や延伸倍率と強度の関係を議論するもの^{8,9)}などに分類できる。一方、最近では、高分子鎖の絡み合いを意識した高次構造の形成機構解明や制御技術に関心が集まっているようである¹⁰⁻¹²⁾。絡み合い構造は、シシカバブ構造モデルのシシの形成や、緊張タイ分子の形成との関係から、繊維構造モデルとも深く関わっている。

そこで本稿では、繊維構造モデルに立脚してその形成機構を解明し、さらにその知見に基づいて繊維の高次構造制御を行うことを通じて繊維の高性能化を図るという観点から、最近の研究動向をレビューすることにする。但し、この分野にはさまざまな視点から多くの研究事例があり、レビューの内容は筆者の個人的な興味の方向に偏ることをご容赦願いたい。

2. 繊維構造形成機構の基本概念

繊維構造は、繊維軸方向に分子鎖が高度に配向し結晶化した一軸対称性の高次構造として定義されるが、その形成機構は紡糸工程と延伸工程に分けて議論する必要がある^{13,14)}。すなわち、紡糸工程で起こる溶融体、溶液などの分子配向形成は伸長流動場に加わる引張応力に支配されるのに対し、延伸工程では固体の伸長変形により分子の配向が進むため、配向度は主に延伸倍率に支配されると考えるのが、基本的な繊維構造形成機構の概念である。このような観点に立てば、液晶のような剛直な高分子鎖を配向させるには流動場の利用が合理的であり、一方、分子鎖が柔軟で同時に結晶中の分子鎖の運動性が高いポリマーは、固体延伸による構造制御が合理的であるといえる。しかし、緩和時間の長い絡み合い構造の流動場での応答(流動場での固体的な応答)、ガラス転移点近傍での延伸操作(固相と流動場の境界)などを考慮すると、実際の繊維製造プロセスにおける紡糸工程と延伸工程の分子論的な観点での境界は極めて曖昧である。

3. 流動場におけるシシカバブ構造の形成を通じた繊維構造形成

近年、流動場が結晶化を伴う高次構造形成に及ぼす影響に関する基礎研究が、シンクロトロン放射光施設における高輝度 X 線源を用いた「その場」計測に関する研究を中心に活発に行われるようになった。その多くは定常流動場を用いるのではなく、流動付与後の静置場での結晶化を扱っている。すなわち、溶融体に流動を加えるとその履歴がなんらかの形で記憶され、流動を停止し応力が緩和した後でも熱処理過程での結晶化が加速され、さらに多くの場合、結晶化に伴う自発的な分子配向も観測される¹⁵⁻¹⁷⁾。

このような記憶効果には、溶融体中の長緩和時間の成分が関与していると考えられるため、分子鎖の絡み合いに起因する流動場での分子鎖の引き伸ばしや、それに基づく、観測にかからない微結晶の形成などと関連付けて議論されることが多い。流動誘起で記憶される構造に比較的高分子量の成分が選択的に関与し、これがシシカバブ構造のシシ部の形成につながることは容易に想像できる。そこでまず議論の対象となるのが、分子量の高い分子鎖の選択的な引き伸ばしからシシ構造形成までのメカニズムである。Ogino らは、重水素化した高密度ポリエチレン(HDPE)に

TEKESHI KIKUTANI
東京工業大学大学院 理工学研究科 有機・高分子物質専攻 教授 工学博士
〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-S8-32
Tel: 03-5734-2468 Fax: 03-5734-2876
E-mail: kikutani.t.aa@m.titech.ac.jp
〈専門〉 繊維・高分子材料の成形加工と構造・物性
〈趣味〉 オーケストラ、室内楽

超高分子量の通常の(軽水素の)HDPEをブレンドし、これを流動場で結晶化させた試料の小角X線散乱(SAXS)像と小角中性子散乱(SANS)像の比較から、高分子量成分が選択的にシシ部を形成していると述べている¹⁸⁾。一方、Kimataらは、重水素化したアイソタクチックポリプロピレン(iPP)が高分子量域、中分子量域、低分子量域に含まれる、分子量分布がほぼ等しい3種類のPPをメタロセン触媒により調製し、これをスリット状流路でせん断流動させた後に結晶化させた配向物のSANS解析の結果より、カバブには低分子量成分が選択的に取り込まれるが、シシを構成するのは必ずしも高分子量成分のみではないとする解析結果を報告している¹⁹⁾。すなわち高分子量成分はシシ生成のきっかけにはなるが、その成長過程ではさまざまな分子量の成分が取り込まれると主張している。この点の合理性については、熔融成形中でのシシの成長速度に比べて分子の拡散速度は遅く高分子量成分のみが選択的に集まってシシを形成することは難しいことを指摘している。

上記のようにシシを構成する分子鎖の分子量について見解は分かれているが、伸長流動場のシシカバブ構造の形成に関し、最初に伸長されると考えられる高分子量成分の結晶性と、カバブあるいはシシとカバブに取り込まれる中・低分子量成分の結晶性の違いが高次構造の形成挙動に及ぼす影響について検討することは興味深い。Okumuraらは、分子量の領域によって立体規則性の異なる組成分布制御PPの高速熔融紡糸を行い、高分子量成分が存在する場合、その成分の立体規則性が低くても紡糸線のネック状変形および配向結晶化が促進されるが、同程度の分子量分布を有する材料同士で比較すると、低立体規則性成分の導入はそれが高分子量域でも低分子量域でも結晶化の抑制および可

紡性の向上につながるという結果を得ている^{20,21)}。図1に分子量分布と紡糸可能な最高巻取速度の関係を示すが、組成分布制御PPは、分子量分布が広いにもかかわらず高い可紡性を示すことがわかる、

4. 熔融紡糸過程における分子配向および

結晶化のオンライン計測

繊維構造形成過程における結晶化の様子を直接オンライン計測する試みとして、シンクロトロン放射光施設のビームハッチ内に設置した紡糸装置を用いた、紡糸口金からの距離の増加に対する広角および小角X線散乱像の解析が行われている。この研究において測定対象がPE,PPなどの場合は比較的实验が容易であり高解像度の散乱像が得られているが、縮合系のポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリアミド(PA)などでは、結晶化を起こさせるのに紡糸速度の高速化が必要なることもあり、質の高いデータを得ることは難しい²²⁾。図2に西村らがSPRING-8で行ったPET高速熔融紡糸過程のオンライン広角X線散乱(WAXS)計測用装置の模式図を示す²³⁾。

HDPEの熔融紡糸過程におけるオンライン測定の結果では、構造形成の初期に分子鎖が高度に繊維軸方向に配向した結晶の存在を示唆する微弱であるが鋭い110面反射が赤道に現れ、その後、結晶b軸が繊維軸と垂直方向に向き、a, c軸がその周りに回転しながら結晶成長した構造を示唆する²⁴⁾、傾斜した110および200面の反射が観測されている。SAXSではこの後者の結晶反射が現れるのとはほぼ同時に子午線反射が観測されている²⁵⁾。さらに円柱状繊維の表面全反射の影響を回避するために行ったテープ状繊維の紡糸過程においても赤道方向にストリーク状の散乱が観測されている。これらの結果は、初期のシシ構造の形成及びそれに続くラメラ晶の形成を示唆しているものと考えられる²⁶⁾。一方、KolbらはPPおよびPET熔融紡糸過程のオンラインX線計測において^{27,28)}、高配向の結晶反射がほぼ無配向の非晶ハロー中に出現すること、紡糸線に沿って結晶化度が増加する過程で結晶配向度はほとんど変化しないことなどを示し、特に測定精度の高いPPについては、結晶化の初期からラメラ晶の存在を示唆する長周期構造がSAXSで観測されること、子ラメラのエピタキシャル成長に起因すると思われるa*軸配向結晶がc軸配向結晶と同時に形成されることなどを報告している。

熔融紡糸過程における直径および複屈折のオンライン計測からも、分子配向および結晶化に関する興味深い結果が得られる。図3に複屈折の計測システムの模式図を示すが、紡糸過程における伸長応力下の結晶化開始の閾値をみるとPETおよびPPについて、配向係数換算でそれぞれ0.1, 0.01程度という値が得られている²⁹⁻³¹⁾。このように配向の程度の低い溶融体から直接高配向の結晶が形成されることを考えると、従来の配向結晶化の議論でみられる「応力誘起の分子配向増加が非晶と結晶のエントロピー差の減少、平衡融点の増加、そして結晶化の駆動力の増大につな

図1 組成分布制御PPの分子量分布と最大紡糸速度の関係
PP-STD：標準PP, PP-H：高立体規則性PP, PP-L：低立体規則性PP,
PP-A：高分子量域が低立体規則性、低分子量域が高立体規則性のPP
PP-B：高分子量域が高立体規則性、低分子量域が低立体規則性のPP

図2 SPring-8で使用した熔融紡糸過程のオンラインX線計測システムの模式図と得られた広角X線回折強度分布。図中の数字は紡糸口からの距離を表す。

図3 紡糸線のオンライン複屈折計測システム

る」とする、場の平均的な構造に立脚したメカニズムよりは、局所的な分子鎖の引き伸ばしをきっかけとして構造形成が進むと捉えるべきものと考えられる。

5. 延伸過程における繊維構造形成

PETはガラス転移点が室温より高く、容易に等方性非晶の繊維やフィルムが得られるため、延伸過程の高次構造形成に関する基礎的な検討が幅広く行われている。一般にPETの延伸はガラス転移点よりやや高い90℃程度で行われることが多い。このとき、基礎的なバッチ延伸における複屈折形成に関する検討から、延伸の初期では応力—光学則が成立し材料は流体的な振る舞いをするが、延伸の後期では、応力増加に対する複屈折の急激な増加がみられるこ

と、延伸停止後の応力緩和過程でも複屈折は引き続き増加することが見出されている。この複屈折の増加は、配向構造の形成による結晶化の促進が、さらに自発的な配向増加を誘起することを示している^{32,33)}。図4にフィルムの一軸伸長、緩和過程における応力と複屈折の関係を示した。一方、PETの直接紡糸延伸過程での直径変化や複屈折形成のオンライン計測の結果からは、紡糸工程に比較して²⁹⁾、延伸工程では直径変化に対してより効率的に分子配向が形成されることが明らかにされているが、応力と複屈折形成との対応に関する解析までは至っていない^{34,35)}。

シンクロトロン放射光によるWAXS測定では、MahendrasingamらがPETの高速伸長変形後の結晶化挙動を時間分解能40msで詳細に解析している³⁶⁾。また、

図4 PETフィルム一軸伸長過程の応力と複屈折の関係。図中の矢印は、伸長停止後の応力緩和過程を表す。

Kawakami らは PET のガラス転移点近傍での引張過程における WAXS あるいは SAXS と延伸張力の同時測定を行い、延伸過程を主に三つのゾーンに分けて高次構造形成の機構を論じている³⁷⁻⁴⁰⁾。さらに大越らは、PET 繊維連続延伸における加熱を炭酸ガスレーザーを照射して行うことにより延伸点を非接触で空間的に固定し、ネッキング変形後の WAXS および SAXS 像の変化を 1 ms 以下の極めて高い時間分解能で測定している^{41,42)}。これらの解析では結晶化の初期に WAXS 像の子午線方向に現れる 001' 面反射に注目し、スメクチック相を経由した構造形成が議論されている。また、高分子量 PET を用いた場合、配向結晶化の速度が通常の分子量の PET に比べて遅いことも明らかにされている。

延伸過程を分子鎖の絡み合いとの関係で論じる場合、絡み合いの状態は延伸過程では変化しないと考えるのが一般的である。さまざまな紡糸条件や延伸条件で作製した PET 繊維の引張り試験により得られる真応力-真ひずみ曲線が真ひずみ軸方向のシフトにより重ねあわせができることがこの考え方を裏付けている⁴³⁾。ただし、PET のガラス転移点と低温結晶化温度の差が大きいことを利用して行われる流動延伸においては、絡み合い点密度が減少するという報告もある⁴⁴⁾。

6. 結晶性ポリマーの延伸過程における分子運動性とその制御

Strobl らは、結晶相と絡み合いを含む非晶相からなる結晶性ポリマーの延伸における降伏について、小変形ではラメラ内の分子鎖の滑りが起こるが、降伏ひずみ以上では、応力誘起の結晶ブロックの分離と再結晶化が起こること、両メカニズムの切り替わりは、結晶ブロックの安定性と非晶部の絡み合い点密度との関係で決まること、さらに、隣接ラメラを結ぶタイチェーンは、延伸特性にあまり影響を

及ぼさないことなどを示している⁴⁵⁾。Loo らは、結晶化した PA6 のロッドを重水素化した水 D₂O に浸漬すると非晶部の H が選択的に D に置換されることを利用し、固体 NMR 中でのガラス転移点付近で引張り過程の測定を通じて、応力の負荷により非晶部の分子鎖の運動性が選択的に高まり、延伸を停止するとこの運動性が徐々に低下することを報告している⁴⁶⁾。また Wilhelm らは、¹³C 二次元固体 NMR による計測により、高強度 PET 繊維中では、高配向の剛直非晶鎖の存在を示す非常に遅いフェニレンの flip motion が観測されたとしている⁴⁷⁾。このような繊維中の結晶相、非晶相、あるいは中間相がそれぞれ分子運動性の観点からどのような挙動を示すかを静的、動的な場で解析することは、延伸性の制御という観点から興味深い。

一方、PET の延伸特性の積極的な制御という観点からは、木村らによる PET フィルム延伸前の熱処理による延伸性の改善に関する報告が注目される⁴⁸⁾。ここでは、熱処理により拘束非晶が強化され低応力、高伸度、易成形性の二軸配向フィルムが得られること、そのメカニズムとしてカルボニルの炭素の緩和時間が結晶化誘導期に一時的に長くなることを¹³C 固体高分解能 NMR による解析で明らかにするとともに、その様相を分子モデルのコンピュータシミュレーションでも確認している。分子鎖の拘束とは反対に運動性の改善という観点からは、超臨界二酸化炭素を PET に含浸させ、可塑性効果を利用して溶融状態での流動性や固体状態での延伸性を改善しようとする試みがなされている^{49,50)}。二酸化炭素の効果により延伸倍率、弾性率、クリープ速度はやや増加するが、得られる繊維の強度には本質的な改善はみられないようである。

7. 高性能繊維の開発

繊維の力学特性の高性能化については、分子設計および高次構造制御の二つの観点からのアプローチが考えられる。分子設計の観点からは、1 分子当たりの断面積が小さく、また共有結合が分子鎖軸方向から大きく傾かない化学構造が高い力学特性を発現するのに最適の構造とされている。一方、化学構造に起因した分子間力に注目した検討がなされている。例えば、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール (PBO) 繊維に対して圧縮特性の改善を目指して開発が進められている PIPD (poly{2,6-diimidazo [4,5-b:4':5'-e]-pyridinylene-1,4 (2,5-dihydroxy) phenylene}) 繊維 (M5 繊維)、分子鎖間で 2 方向に水素結合が形成される分子設計により高引張強度、高引張弾性率とともに著しく高い圧縮強度 (1.7 GPa) を実現したとされている⁵¹⁾。また、近年商業生産に向けて開発が進められたポリケトンも⁵²⁾、分子鎖が all-trans 構造を持つと同時に双極子の影響で大きな分子間力が働き緻密な構造をとることが、高強度化に対する重要な因子と考えられている⁵³⁾。この分子間の相互作用のためにポリケトンの融点は熱分解温度に近く、また高い結晶融解熱を示す。繊維強化複合材料の考え方を導入するならば、分子間力を強くすることによって構造欠陥の影響が低

減できると考えられる。なお、分子設計の観点からは、蜘蛛の糸の高靱性を再現するために、遺伝子操作により哺乳類の細胞を利用して複製したたんぱく質の溶液紡糸の結果が報告されているが、得られている強度は実際の蜘蛛の糸の5分の1程度であり、単に分子構造の複製のみでなく、繊維形成過程における高次構造制御も繊維物性の発現に対して重要であることが示唆されている⁵⁴⁾。

高次構造制御の立場からの繊維の高強度・高弾性率化の手法に関しては、最近の澤井による総説に詳しく記述されている¹²⁾、その基本思想として、分子量を大きくして欠陥を減らすこと、何らかの手段で高い延伸倍率を実現すること、シシあるいはタイチェーンの分率を増やすことなどを挙げることができる。一方、ここでは少し視点を変え、均質化という観点から幾つかの研究事例を挙げてみたい。繊維の製造プロセスにおいては、繊維間、繊維の長さ方向、繊維断面内などに生じるさまざまな構造・物性の分布が、繊維の高強度化に対して負の作用を及ぼすと考えられる。例えば Ohta らは、高強度 PE 繊維の開発における繊維断面内の構造分布の影響について、低速紡糸繊維は内部に不均質性が生じるために高速で紡糸した繊維の方が強度が高いこと、繊維強度は Griffith 理論に従うことなどを述べている⁵⁵⁾。一方、より微細な分子レベルでの構造の均質化に関する検討もなされている。Kitagawa らは、通常タイプ、高弾性率タイプ、超高弾性率タイプの3種類の PBO 繊維について、応力負荷に伴うラマンスペクトルの変化を観測し、応力誘起の線幅の広がり方が3種類の試料で異なることを見出している⁵⁶⁾。そして、広がり起りにくい超高弾性率タイプの繊維は SAXS で4点像を示さないことから、長周期を示さない均質な構造が繊維の高弾性率化に関係していると考察している。

一方、増田らは PET の熔融紡糸過程において、紡糸ノ

ズルの直下に炭酸ガスレーザーを照射しながら未延伸繊維を作製すると、その後の延伸により高強度、高靱性の繊維が得られることを報告した⁵⁷⁾。図5にレーザー加熱紡糸の模式図を示す。これに対し發知らは、熔融紡糸過程の動力学的数値解析と粗視化分子動力学による分子鎖の絡み合い状態の変化の解析を組み合わせ、紡糸線上での細化、冷却に伴う絡み合いの状態の変化について解析し、通常の紡糸では紡糸線に沿って絡み合い点の数の減少が進むとともに、高分子鎖の中央付近の絡み合い点密度が選択的に減少し絡み合い点間分子量に分布が生じるのに対し、レーザー照射を行った紡糸では、絡み合い点間分子量分布の狭い状態が保たれるという結果を得ている⁵⁸⁾。

8. おわりに

繊維構造の形成機構に関しては、その場計測などによる現象の観測技術、数値シミュレーション技術の発達とともに、基礎的な研究基盤が整いつつある。また、ポリオレフィンをはじめとして分子設計の高度化も進んでいる。これらの知見を統合することにより、繊維構造の形成機構に関する理解がさらに進むとともに、高性能・高機能繊維の開発につながることを願っている。

参考文献

- 1) 梶 慶輔、繊維学会誌、**53**(5)、P-132-P. 136(1997)。
- 2) 梶 慶輔、繊維学会誌、**59**(4)、P-121-P-128(2003)。
- 3) 功刀利夫、太田利彦、矢吹和之、高強度高弾性率繊維、高分子学会編、共立出版(1988)。
- 4) 矢吹和之、インテリジェントファイバー先導調査研究報告書、p. 35, NEDO(1999)。
- 5) T. Kikutani, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 559-571(2002)。
- 6) 田代孝二、繊維機械学会誌、**48**(11)、P425-P-430(1995)。
- 7) Y. Termonia, P. Meakin, P. Smith, *Macromolecules*, **18**, 2246(1985)。
- 8) A. Ziabicki, *Text. Res. J.*, **66**(1), 705-712(1996)。
- 9) L. H. Wang, T. Kanamoto, R. S. Porter, *Polym. Commu.*, **31**, 457(1990)。
- 10) 鞠谷雄士、伊藤浩志、成形加工、**12**, 11, 695-700(2000)。
- 11) 鞠谷雄士、高分子、**50**, 12, 830-833(2001)。
- 12) 澤井大輔、成形加工、**19**, 10, 606-612(2007)。
- 13) 鞠谷雄士、成形加工におけるプラスチック材料、p. 83、プラスチック成形加工学会編、(1998)。
- 14) 鞠谷雄士、やさしい繊維の基礎知識、p. 69、繊維学会編、日刊工業新聞社(2004)。
- 15) S. Liedauer, G. Eder, H. Janeschitz-Kriegl, P. Jerschow, W. Geymayer, E. Ingolic, *Intern. Polym. Process.*, **8**(3), 236(1993)。
- 16) A. Nogales, B. S. Hsiao, R. H. Somani, S. Srinivas, A. H. Tsou, F. J. Balta-Calleja, T. A. Ezquerra, *Polymer*, **42**, 5247(2001)。
- 17) F. H. M. Swartjes, G. W. M. Peters, S. Rastogi, H. E. H.

図5 炭酸ガスレーザー照射加熱紡糸装置の模式図

- Meijer, *Intern. Polym. Process.*, **18**(1), 53-66, (2003).
- 18) Y. Ogino, H. Fukushima, G. Matsuba, N. Takahashi, K. Nishida, T. Kanaya, *Polymer*, **47**, 5669(2006).
 - 19) S. Kimata, T. Sakurai, Y. Nozue, T. Kasahara, N. Yamaguchi, T. Karino, M. Shibayama, J. A. Kornfield, *Science*, **316**, 1014(2007).
 - 20) N. Okumura, T. Tajima, H. Ito, T. Kanai, T. Kikutani, Proceedings of Polymer Processing Society 21st annual meeting, Leipzig, Germany(2005).
 - 21) 郡 洋平、伊藤浩志、武部智明、南 裕、金井俊孝、鞠谷雄士、成形加工シンポジウム'07, 217(2007).
 - 22) H. Hirahata, S. Seifert, H. G. Zachmann, *Polymer*, **37**, 5131-(1996).
 - 23) 西村浩和、清 雅樹、千塚健史、増田正人、山崎 斉、櫻井伸一、山本勝宏、岡本 茂、中前勝彦、小寺 賢、鞠谷雄士、繊維学会予稿集、**59**, 3, 17(2004).
 - 24) J. R. Dees, J. E. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1053 (1974).
 - 25) 村瀬浩貴、SPRING-8 講習会、2003 年 1 月 17 日
 - 26) H. Murase, G. Sakamoto, A. Hamano, K. Kiriyama, Y. Fukushima, H. Kobayashi, K. Funaki, Y. Ohta, M. Kotera, K. Nakamae, *Preprint in Synchrotron Radiation in Polymer Science III (SRPS3)*, P. 72, 2006
 - 27) R. Kolb, S. Seifert, N. Stribeck, H. G. Zachmann, *Polymer*, **41**, 1497-1505(2000)
 - 28) R. Kolb, S. Seifert, N. Stribeck, H. G. Zachmann, *Polymer*, **41**, 2931-2935(2000)
 - 29) T. Kikutani, K. Nakao, W. Takarada, H. Ito, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 1249-2357(1999).
 - 30) 占部宏生、伊藤浩志、鞠谷雄士、奥居徳昌、成形加工、**12**, 729-735(2000).
 - 31) 鞠谷雄士、高分子材料・技術総覧、宮田清蔵編、p. 277、産業技術サービスセンター(2004).
 - 32) D. S. Ryu, T. Inoue, K. Osaki, *Polymer*, **39**, 2515-2520 (1998).
 - 33) H. Ito, T. Suzuki, T. Kikutani, K. Nakayama, Proceedings of Polymer Processing Society 18th Annual Meeting, June 16-20, Guimaraes, Portugal(2002).
 - 34) W. -G. Hahm, H. Ito, T. Kikutani, *Intern. Polym. Process.*, **21**, 536-543(2006).
 - 35) W. -G. Hahm, H. Ito, T. Kikutani, *Abstract Book of 9th Asian Textile Conference*, June 28-30, Taichung(2007).
 - 36) A. Mahendrasingam, C. Martin, W. Fuller, D. J. Blundell, R. J. Oldman, J. L. Harvie, D. H. Mackerron, C. Riekel, P. Engstrom, *Polymer*, **40**, 5553-5565(1999).
 - 37) D. Kawakami, S. Ran, C. Burger, B. Fu, I. Sics, B. Chu, B. S. Hsiao, *Macromolecules*, **36**, 9275-9280(2003).
 - 38) D. Kawakami, B. S. Hsiao, S. Ran, C. Burger, B. Fu, I. Sics, B. Chu, T. Kikutani, *Polymer*, **45**, 905-918(2004).
 - 39) D. Kawakami, B. S. Hsiao, C. Burger, S. Ran, C. Avila-Orta, I. Sics, T. Kikutani, K. Jacob, B. Chu, *Macromolecules*, **38**, 91-103(2005).
 - 40) D. Kawakami, S. Ran, C. Burger, C. Avila-Orta, I. Sics, B. Chu, B. Hsiao, T. Kikutani, *Macromolecules*, **39**, 8, 2909-2920(2006).
 - 41) T. Yamaguchi, K. Komoriyama, Y. Ohkoshi, H. Urakawa, Y. Gotoh, N. Terasawa, M. Nagura, K. Kajiwar, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, **43**, 1090-1099(2005).
 - 42) 大越 豊、繊維学会予稿集、**59**, 3(2004).
 - 43) S. D. Long, I. M. Ward, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1911-1920(1991).
 - 44) J. Radhakrishnan, V. B. Gupta, *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **B32**, 243-259(1993).
 - 45) Y. Men, J. Rieger, G. Strobl, *Physical Review Letters*, **91**, 9, 095502-1(2003).
 - 46) L. S. Loo, R. E. Cohen, K. K. Gleason, *Science*, **288**, 116-119(2000).
 - 47) M. Wilhelm, H. W. Spiess, *Macromolecules*, **29**, 1088-1090(1996).
 - 48) 木村将弘、高橋弘造、松井良輔、平尾俊彦、阿部晃一、成形加工、**19**, 476-479(2007).
 - 49) T. Hobbs, A. J. Lesser, *Polymer*, **41**, 6223-6230(2000).
 - 50) H. Nishimura, T. Kikutani, Proceedings of Polymer Processing Society 20th Annual Meeting, June 20-24, Akron(2004).
 - 51) M. G. Northolt, D. J. Sikkema, H. C. Zegers, E. A. Klop, *Fire Mater.*, **26**, 169-172(2002).
 - 52) T. Morita, R. Taniguchi, T. Matsuo, J. Kato, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1183-1189(2004).
 - 53) B. J. Lommerts, E. A. Klop, J. Aerts, *J. Polym. Sci.*, **31**, 1319-1330(1993).
 - 54) A. Lazaris, S. Arcidiacono, Y. Huang, J. -F. Zhou, F. Duguay, N. Chretien, E. A. Welsh, J. W. Soares, C. N. Karatzas, *Science*, **295**, 472(2002).
 - 55) Y. Ohta, H. Murase, T. Hashimoto, *J. Polym. Sci., Part-B, Polym. Phys.*, **43**, 2639-2652(2005)
 - 56) T. Kitagawa, A. Yabuki, R. J. Young, *Polymer*, **42**, 2101-2112(2001).
 - 57) 増田正人、船津義嗣、風間邦彦、鞠谷雄士、繊維学会誌、**60**, 338-345(2004).
 - 58) 發知仁志、増潤雄一、仲原健介、鞠谷雄士、繊維学会予稿集、**62**, 1, 307(2007).