炭酸ガスレーザー照射加熱による ポリエチレンテレフタレート繊維の流動延伸挙動

石川県工業試験場繊維生活部 奥村 航

Huvis, Co., Ltd. Nam Sungmin

信州大学繊維学部 大越 豊

Flow Drawing Behavior of Poly (ethylene terephthalate) Fiber Heated by CO₂ Laser Irradiation

Wataru Okumura^{*1}, Sungmin Nam^{*2}, and Yutaka Ohkoshi^{*3}

^{*1} Department of Textile and Human Life Technology, Industrial Research Institute of Ishikawa,
2-1, Kuratsuki, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-8203, Japan

^{*2} R&D Center, Huvis, Co., Ltd., 1690-1, Shinil-dong, Daedeok-gu, Daejeon-si, 306-230, Korea

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

Abstract : Poly (ethylene terephthalate) fiber was continuously flow drawn with heating by CO₂ laser irradiation. The flow drawing behavior was discussed with the view point of the irradiated laser energy and draw ratio. The drawing behavior can be classified into 4 categories ; (1) only stable neck drawing can be observed, (2) both neck and flow drawing can be observed, (3) only stable flow drawing can be observed, and (4) melt down or break. The fiber temperature and the fiber speed profile on the flow drawing process were measured. As the results, it revealed that the maximum fiber temperature on the drawing process was the range of 210 to 225°C, and the length of deformation region increase with the draw ratio. The apparent elongational viscosity of the flow drawing process was also estimated by the measured fiber speed profiles, and was compared with the reported values of the neck drawing process and the melt-spinning process. The minimum value of the apparent elongational viscosity was about 10 - 20 kPa·s regardless of the draw ratio.

(Received 30 September 2010 ; Accepted 28 October 2010)

1. 緒 言

非晶低配向のポリエチレンテレフタレート繊維(以下、PET 繊維)を約 115°C 以上の温度で延伸すると、延伸可能な延伸倍率が急激に増加する現象が知られている。このような状態では、高倍率(高ドラフト比)まで延伸しても、低張力かつ低分子配向のまま、繊維の細化だけが進行していく[1-5]。この状態は“スーパードロー”あるいは“流動延伸(flow drawing)”と呼ばれており、現象自体は以前から知られていたが、工業化には至っていない。しかし、近年、ナノファイバーが脚光を浴びるにつれ、繊維細化技術として見直されつつあり[6,7]、いわゆる溶融エレクトロスピンニング[8,9]や炭酸ガスレーザー超音速延伸法[10]の原型技術と言える。

工業化に至らなかった原因として、連続かつ安定的に高倍率まで流動延伸することが困難だったためことが挙

げられる。例えば、接触式ヒータを用いて繊維を加熱し、高倍率まで流動延伸しようとしても、繊維がヒータに貼り付いて破断する。一方、非接触式ヒータを用いる場合には、熱伝達率が低いいため、昇温区間が長くなり、延伸が不安定になりやすい。これは、一般に一軸伸長工程では、伸長に伴って粘度が増加する場合は安定するのに対し、伸長に伴って粘度が低下する場合には不安定になりやすいためである[11]。

そこで、我々は炭酸ガスレーザー加熱延伸法[6,12-14]での流動延伸を試みた。この延伸法の利点は、熱放射による加熱であるため、非接触でありながら急速な加熱が実現でき、昇温区間を数 mm の長さ限定にできる点にある。我々の研究により、既にこの延伸法によって安定した高倍率の流動延伸が得られ、ネック延伸状態と流動延伸状態との間でカストロフィック的な転移が観察されている[6]。本研究では、この研究をさらに進め、炭酸

ガスレーザー加熱延伸法による流動延伸挙動をより定量的に解析することを目的として、以下の検討をおこなった。すなわち、まず炭酸ガスレーザー加熱延伸時のネック延伸状態と流動延伸状態との間の転移を、照射エネルギーに注目して整理した。次に、温度および糸速度プロフィールの on-line 測定をおこない、さらにこれから見かけ伸長粘度を見積もることにより、流動延伸時の変形挙動を定量化し、溶融紡糸やネック延伸で得られた結果と比較検討した。

2. 実験

2.1 試料

本研究では固有粘度 $I.V. = 0.642 \text{ dl g}^{-1}$ および $I.V. = 0.935 \text{ dl g}^{-1}$ の PET を溶融紡糸して作製した非晶性低分子配向の as-spun 繊維を延伸実験に使用した。紡糸温度は前者が 285°C 、後者が 300°C である。いずれも直径 0.5 mm のノズルから押し出し、 $178 - 230 \text{ m min}^{-1}$ で巻き取った。得られた繊維の直径は $162 - 164 \mu\text{m}$ 、複屈折はいずれも 1.0×10^{-3} 以下であった。実験には主に $I.V. = 0.935 \text{ dl g}^{-1}$ の PET から得られた繊維を用い、 $I.V.$ 依存性を検討する場合のみ、 $I.V. = 0.642 \text{ dl g}^{-1}$ の試料も使用した。

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は、供給ローラーから速度 v_f で繊維を送り出し、巻取りローラーによって速度 v_d で巻き取る連続延伸装置である[15]。各ローラーの回転数を KEYENCE 社製 NR-2000 によりサンプリング周期 0.1 s で取り込み、これから延伸倍率を算出した。二つのローラー間で繊維にレーザー光を照射した。炭酸ガスレーザー発振器には、鬼塚硝子社製の PIN-30N 型を使用した。レーザーの波長は $10.6 \mu\text{m}$ 、公称定格出力は 30 W 、ビーム広がり角は 1.0 mrad であり、偏光状態はランダムである。レーザー強度分布と照射直径は既報[16]と同様、オフィール社製レーザーパワーメーター AN/2 型によって測定した。

また、本研究では繊維にレーザー光を二つの方式で照射した。すなわち、焦点距離 50 mm の集光レンズを用い、レンズを設置する位置を変化させることで繊維に照射されるビーム径を調整しつつ一方向から照射する方式[12]と、多重反射ユニットを用いて 9 方向から照射する方式[15]である。

2.3 延伸張力

東レエンジニアリング社製テンションメータ TTM-201 型に定格 100 gf の Tension pick-up を取り付け、延伸張力を測定した。公称精度は $\pm 2.0\%$ 、公称感度は 0.1% である。張力計はレーザー光軸から巻取りローラー側に約 40 cm 離れた位置に設置した。測定データは KEYENCE 社製 NR-2000 によりサンプリング周期 0.1 s で取り込んだ。延伸張力を延伸後の繊維の断面積で割ることにより、延伸応力を求めた。

2.4 繊維速度プロフィール

レーザードップラー速度計(TSI 社製レーザースピードシステム Model LS50PT)により、延伸過程の繊維速度プロフィールを測定した。レーザードップラー速度計の作動原理は、2本の He-Ne レーザーを干渉させて繊維の位置に干渉縞を作り、走行する繊維表面からの反射光の強度変化から繊維速度を算出するものである。単位時間毎に切り取った反射光の強度変化を FFT(高速フーリエ変換)することにより、最大の周波数成分を検出し、干渉縞の間隔と最大周波数成分から速度を算出する。この装置によって干渉縞が形成される区間は、繊維軸方向に 3.0 mm 、繊維と垂直方向に 1.5 mm であり、測定可能な速度レンジは $0.01 - 120 \text{ m s}^{-1}$ である。

2.5 偏光顕微鏡観察

オリンパス光学社製偏光顕微鏡 BHS751P 型にベレック型コンペンセータを装着し、浸漬液にリン酸トリクレジルを用いて、繊維直径とレターデーションから複屈折を算出した。

2.6 繊維温度プロフィール

ジャパンセンサー社製 TMZ7N2 型赤外放射温度計を用い、繊維からの放射エネルギーを測定し、繊維温度を算出した。放射温度計の検出素子は HgCdTe、応答時間は 10 ms 、レンズから糸までの距離は 50 mm である。放射温度計には、PET のカルボニル基の伸縮振動に対応する波長 $5.78 \mu\text{m}$ の光のみを透過する干渉フィルターを取り付けて使用した。また本装置の測定感度幅、すなわち感度が最大値の半分になる位置の直径は 0.375 mm である。この幅が繊維直径よりも大きいことから、測定された放射エネルギーは繊維温度のみならず繊維直径の関数でもある。本研究では既報[16,17]と同様の方法で較正をおこない、測定された放射エネルギーと繊維直径から繊維温度を算出した。

3. 結果と考察

3.1 延伸形態

炭酸ガスレーザー延伸中に巻取速度を操作して延伸倍率を変えることで、ネック延伸状態、流動延伸状態相互間の転移を観測した。結果を Fig. 1[6]に示す。高張力のネック延伸状態から巻取速度を下げていくと、倍率が約 3 倍まで下がった時点で、延伸張力が急激に数十分の一まで低下し、ネック状変形が消失した。この状態から再び延伸倍率を上げて、延伸張力はしばらく低いままであり、安定な流動延伸状態が観察された。流動延伸状態は延伸倍率 20 倍以上まで安定しており、延伸応力が約 6 MPa [6]に達すると再びネック延伸状態に移り、破断した。

レーザー出力 P ($4 - 28 \text{ W}$)、レーザー照射幅 D (4 mm)、糸供給速度 v_f ($4 - 6 \text{ m/min}$)を変えて同様の実験を行い、延伸挙動を調べた。結果の例(レーザー出力依存性)を Fig. 2

Fig. 1 Typical neck-flow transition behavior in CO₂ laser-heated drawing.[6]

Fig. 2 Drawing stresses calculated for taken-up fiber are plotted against draw ratio. The Laser power P , fiber feed speed v_f , and laser beam diameter D are noted in the figure.

に示す。縦軸は延伸後の繊維断面積から求めた延伸応力 σ_{after} 、横軸は延伸倍率である。いずれも糸供給速度は一定に保ち、延伸倍率を4倍から始めて下げて、延伸倍率1倍、あるいは糸応力が顕著に下がった時点から再び延伸倍率を上げていった。この結果、大きく分けて3つの延伸挙動が観察された。典型例を Fig. 2(a) - (c) に示す。すなわち、Fig. 2(a)では延伸倍率を下げてでも流動延伸には転移しない。Fig. 2(b)では延伸倍率を下げると流動延伸に転移し、延伸倍率を上げると再びネック延伸に転移

Fig. 3 Drawing form of laser-heated drawing as a function of draw ratio and irradiated energy.

する。そして Fig. 1 や Fig. 2(c)では延伸倍率を下げると流動延伸に転移し、延伸倍率を上げると一瞬ネックが生じるが、その直後に破断する。上述のような延伸挙動を、延伸前の繊維に照射される単位体積あたりのエネルギー E で整理したものを Fig. 3 に示す。ここで E はレーザー照射密度と照射時間の積で近似できることから、式(1)で表現できる[16]。したがって Fig. 3 の横軸は P/Dv_f とした。

$$E \propto \frac{4P}{\pi D^2} \cdot \frac{D}{v_f} \propto \frac{P}{Dv_f} \quad (1)$$

Fig. 3 より、今回用いた非晶低配向の PET 繊維に関するレーザー延伸挙動は、ほぼ延伸倍率と照射されるレーザーエネルギーで整理できることがわかる。延伸倍率が高すぎたり、照射エネルギーが少なすぎると繊維は破断する。逆に照射エネルギーが多すぎると繊維は溶断する。また、延伸倍率3倍以下では明瞭なネック延伸は見られない。ネック延伸はほぼ延伸倍率6倍以下で安定して観測され、照射エネルギーが少ない場合はいわゆる冷延伸、照射エネルギーが多い場合はいわゆる温延伸になる[17,18]。流動延伸可能な最大倍率は照射エネルギーの増加に伴ってほぼ指数関数的に増加する。この結果、ネック延伸が可能な延伸倍率6倍付近より下の領域では、同じ倍率、同じ照射エネルギーで、ネック延伸状態と流動延伸状態の二つの延伸形態が、いずれも安定に存在し得る。この場合、どちらの延伸形態が出現するかは、その条件に至る経路に依存する。

Fig. 4 より、流動延伸可能な最大延伸倍率は試料の I.V. にも依存し、I.V.が高いほど最大延伸倍率が高くなることがわかる。同じ温度でも、融液粘度は高 I.V.の方が高いため、溶断しにくく、結果としてより高温・高倍率まで流動延伸できるのではなかろうか。また、多重反射ユニットを用いると、一方向から照射した場合と比較して、約30%の照射エネルギーで同じ倍率まで延伸することができた。また流動延伸による到達倍率も約20%増加し、最大330倍に達した。吸収・散乱によって強度を減らしつ

Fig. 4 Maximum draw ratio plotted against irradiated energy. As-spun fibers which have I.V. of 0.642 dl g⁻¹(○) and 0.935 dl g⁻¹(□, ■) were drawn. Closed mark indicates the data obtained by using multiple-irradiation unit.

つも、繊維に合計9回照射したため、レーザー光の吸収効率が増し、照射エネルギーを減らせたのであろう。また到達延伸倍率が増した原因として、多方向からの照射によって繊維断面内の温度分布がより均一になったことが挙げられる。

3.2 流動延伸時の温度および変形プロフィール

Fig. 5 に流動延伸時の繊維温度プロフィールの実測値と数値計算値を示す。縦軸は繊維温度、横軸はレーザー光軸を原点とした位置である。レーザー光は2 mm から2 mm の範囲で照射された。いずれの条件でも、繊維はレーザー光の照射により室温から約 210 - 225℃ まで加熱され、レーザー照射範囲を出て以降、徐々に冷却された。本研究と同じペレットを用いて作成した as-spun PET 繊維の融点は約 253℃ [18]であり、等方性 PET の結晶化速度が最大になる温度は約 190℃ [19]であることから、本研究の流動延伸は、結晶化速度が最大になる温度と融点との間で変形が始まっていることになる。また、延伸倍率は5-20倍に変化しているが、レーザー照射範囲内での温度プロフィールにはほとんど差がない。

本研究で得られた流動延伸時の繊維温度プロフィール

Table 1 Drawing stresses and properties of obtained fibers.

Draw Ratio	Drawing Stress		Diameter / μm	Birefringence × 10 ³	
	Before /MPa	After /MPa			
As-spun	-	-	163 ± 2	1.3 ± 0.1	
5	0.11	0.54	72 ± 8	3.4 ± 1.3	
10	0.085	0.85	55 ± 9	11 ± 5	
15	0.071	1.07	39 ± 5	13 ± 4	
20	0.073	1.46	34 ± 6	20 ± 7

Fig. 5 Measured and calculated fiber temperature profiles for the draw ratio of 5 (■, —), 10 (□, ----), 15 (●, -.-.-) and 20 (○,).

を、ネック延伸時のプロフィール[17]と比較すると、ネック部での塑性変形に伴う温度のジャンプが観測されない点と、レーザー照射範囲内で繊維温度プロフィールに延伸倍率依存性がほとんど見られない点に違いが見られる。ネック延伸の場合、延伸応力が大きいため、外部仕事による塑性変形に伴って繊維温度が顕著に上昇する。また、延伸倍率の増加に伴って延伸応力も増加するため、繊維の最大温度も 152℃ から 208℃ まで上昇する[17]。一方、流動延伸の場合には、外部からの仕事に伴う温度上昇はほとんど無視できる。また、後述するように変形領域がレーザー光の照射区間よりもかなり長く、レーザー光の照射区間での糸速度にも延伸倍率依存性がほとんど見られないため、繊維温度にも延伸倍率依存性が現れなかったのであろう。これは、糸速度プロフィールデータを用い、エネルギー収支式を利用して計算した繊維温度プロフィール[17]に延伸倍率依存性がほとんど見られず、実測値とも良く一致することから、定量的にも確かめられる。ただし、レーザー光の照射範囲外になると、実測温度と計算温度は一致しなくなる。この不一致が特に低延伸倍率の場合に顕著なことから、熱伝達による冷却項の設定に問題があったと考えている。すなわち、この計算値では、熱伝達による冷却項には、繊維に随伴する空気流による冷却[21]のみが考えられており、横風や自然対流による冷却は考慮されていない。本研究の糸速度は 4 - 80 m/min と遅いので、相対的に自然対流や横風の影響を受けやすかったのではないかと考えている。

Fig. 6 に流動延伸時の繊維速度プロフィールを示す。密度が延伸前と変わらないと仮定すれば、糸速度と断面積の比は一定に保たれる。このことを利用して見積もった繊維直径プロフィールを Fig. 7 に示す。いずれの延伸倍率でも、レーザー光の照射区間内から変形が始まり、レーザー光軸から 10 mm の位置までの間で急激な細化が観察される。また、繊維温度と同様、レーザー光の照射区間内では延伸倍率の影響は小さい。Table1 に示すように、

Fig. 6 Fiber speed profiles. Symbols are the same as Fig.5. The marks plotted at the right end indicate the speeds of feed roller (▲) and take-up roller.

Fig. 7 Diameter Profiles. Symbols are the same as Fig.5. The marks plotted at the right end indicate the diameters of as-spun (▲) and drawn fibers measured by microscope.

延伸繊維に掛かる延伸応力は、変形し始める点では延伸倍率が大きくなるほど小さくなる傾向が有るが、変形初期に逆転し、変形後には延伸倍率が大きいほど大きくなっている。したがって変形初期では、繊維に作用する延伸応力は、延伸倍率によらずほぼ一定になる。このため、レーザー光の照射区間内での変形も、延伸倍率に影響されないのであろう。一方で、レーザー光の照射区間を出た後では、延伸倍率による速度・直径差が明瞭になり、変形領域の長さ自体も延伸倍率の増加に伴って長くなる。すなわち、延伸倍率5倍では14 mm、10倍では26 mm、15倍では50 mmの位置で変形がほぼ完了し、20倍では50 mmの位置でも変形が完了していない。特に延伸倍率20倍では、30 mmの位置以降で再び変形速度が増しているようにも見える。

3.3 みかけの伸長粘度

Fig. 6の繊維速度プロファイルを数値的に微分することにより、Hencky歪速度(dv/dx)のプロファイルを算出した

Fig. 8 Hencky strain rate profiles. Symbols are the same as Fig.5.

Fig. 9 Apparent elongational viscosity profiles. Symbols are the same as Fig.5.

(Fig. 8). 微分幅はレーザー光照射範囲内で0.5 mm、範囲外で2 mmである。いずれの延伸倍率でも、歪速度は繊維温度が最大となる2-3 mm付近で最大になる。延伸倍率の増加に伴ってこの最大値が増加する傾向が見られ、また変形領域も長くなっていく様子がわかる。Table1の延伸応力、Fig. 6、Fig. 7から計算した伸張粘度プロファイルをFig. 9に示す。歪速度同様、伸張粘度も繊維温度が最大となる2-3 mm付近で極値を示す。ただし、その最小値には歪速度ほどの延伸倍率依存性は見られず、延伸倍率5倍が多少大きめではあるが、いずれも10-20 kPa・sの範囲に収まっている。

一般に粘度の温度依存性は式(2)で表現される Andrade型の温度依存性を示すことが多いとされている。

$$\eta = \eta_0 \exp(\Delta E / RT) \quad (2)$$

そこで、縦軸に得られた伸張粘度、横軸を温度の逆数としてプロットした(Fig. 10)。ただし、繊維温度の値にはFig. 5で示した計算値を用いているため、前記の様にレー

Fig. 10 Apparent elongational viscosity as a function of absolute temperature (T). Symbols are the same as Fig.5 ; the data of 0 - 4 mm are enlarged. Reported values for the melt-spinning (·····)[22], (—)[23], (---)[24], (----)[25] and for the neck-drawing of DR4.0 ($\triangle$), DR4.5(∇), DR5.5($\diamond$), DR6.0 ($\langle$)[20] are also shown.

ザー照射領域外では実測値との不一致が大きい。また繊維はレーザー照射領域内で変形を始めるが、初期の変形量はわずかであり、得られた伸長粘度の信頼性も低い。このため、比較的信頼性が高いと思われるレーザー光軸から下流側 0 - 4 mm のデータに注目した。見かけ伸長粘度は昇温に伴って徐々に低下し、特に 200℃ 付近から急激に低下する。得られた粘度は、最高温度で最小値を示し、降温過程で再び増加に転じる。

比較のため、ネック延伸時のみかけ伸長粘度プロフィール[18]、および溶融紡糸実験から推定された伸長粘度の実験式[22-25]も同じ図に示す。流動延伸から得られたデータのうちでは安田ら[22]によって報告されたデータに近く、比較的高温の割には高粘度である。溶融紡糸の場合は高温で溶融押し出しされる過程で均一な融液になっているのに対し、本研究の流動延伸では冷却時に形成された緩和構造が残存している可能性が高い。この構造が、高めの溶融粘度と急激な粘度低下(降伏)の原因になっている可能性があるように思う。一方ネック延伸と比較すると、昇温に伴って粘度が低下し、降温に伴って粘度が増加している点や、延伸倍率依存性が小さい点で、温度よりも歪量の影響が大きいネック延伸とは明確に異なる。ただし、いずれも伸長粘度が最小値を示す点では共通しており、得られた最小値も、ネック延伸の場合が 5 - 6 kPa·s、流動延伸が 10 - 20 kPa·s。測定精度を考えると同等とみなせるように思う。

4. 結 論

炭酸ガスレーザー照射によって PET 繊維を加熱し、連続的に延伸した場合、(1)ネック延伸状態のみが発現する

領域、(2)ネック延伸状態と流動延伸状態が可逆的に発現できる領域、(3)流動延伸のみが発現する領域、(4)繊維が溶断もしくは破断してしまい、延伸ができない領域の 4 つにわけることができ、繊維に照射されるレーザーエネルギーと延伸倍率によって整理できた。また I.V. が 0.642 dl g⁻¹ の繊維と 0.935 dl g⁻¹ の繊維を比較すると、I.V. が大きいほど高倍率まで延伸できた。レーザー光を多重反射により 9 方向から照射すると、一方向から照射した場合の約 30% の照射エネルギーで同等の挙動が観察され、レーザー照射効率の向上に有効であることが確かめられた。さらに、最大流動延伸倍率も約 20% 増加し、最大 330 倍の流動延伸が実現できることを確認した。

放射温度計で流動延伸時の繊維温度プロフィールを測定した結果、安定した流動延伸状態では、延伸倍率に関わらず繊維はいずれも 210 - 225℃ まで加熱されていた。また、レーザードップラー速度計で流動延伸時の繊維速度プロフィールを測定した結果、いずれもレーザー照射領域内で変形が始まり、延伸倍率の増加に伴って変形領域の幅が長くなった。

流動延伸時の繊維速度プロフィールから算出したみかけ伸長粘度は、延伸倍率に関わらず繊維温度 200℃ 付近から急速に減少し、10 - 20 kPa·s の最小値を示した。得られた値は溶融紡糸について得られた実験値に近いが、報告されている実験値よりは大きめであった。

謝 辞

本研究に使用した樹脂をご提供いただいた、帝人ファイバー株式会社および東レ株式会社に感謝します。

文 献

1. *Jpn. Tokkyo Kohkoku Sho***28**-617.
2. *Jpn. Tokkyo Kohkoku Sho***48**-11832.
3. H. Sasano and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **184**, 217 (1983).
4. V. B. Gupta, S. K. Sett, and A. Venkataraman *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1252 (1990).
5. J. Radhakrishnan and V. B. Gupta, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B32**, 243 (1993).
6. Y. Ohkoshi, J. Watanabe, W. Okumura, Y. Gotoh, and M. Nagura, *Sen'i Gakkaishi*, **58**, 182 (2002).
7. A. Suzuki, T. Okano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 2989 (2004).
8. N. Ogata, G. Lu, T. Iwata, S. Yamaguchi, K. Nakane, T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104** 1368 (2007).
9. M. Takasaki, H. Fu, K. Nakata, Y. Ohkoshi and T. Hirai, *Sen'i Gakkaishi*, **64**, 29 (2008).
10. A. Suzuki, K. Tanaizawa, *Polymer*, **50**, 913 (2009).
11. K. Toriumi, and A. Konda, *Sen'i Gakkaishi*, **40**, T-193 (1984).
12. W. Okumura, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **41**, 2322 (2003).
13. W. Okumura, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, H. Urakawa and K. Kajiura, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **42**, 79 (2004).
14. K. Nakata, K. Fujii, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, M. Numata, M. Kamiyama, *Macromol. Rapid Communication*, **28** 792 (2007).
15. A. J. Uddin, Y. Mashima, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh and M. Nagura, A. Sakamoto, R. Kuroda., *J. Polym. Sci. : Part B Polym. Phys.*, **44**, 398 (2006).
16. T. Yamaguchi, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, *Seikei-kakou*, **17**, 649 (2005).
17. W. Okumura, T. Yamaguchi, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh and M. Nagura, *Int. Polym. Proc.*, **17**, 124 (2002).
18. W. Okumura, T. Kanegae, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh and M. Nagura, *Int. Polym. Proc.*, **18**, 46 (2003).
19. T. Ikaga, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh and M. Nagura, Y. Kawahara, *Sen'i Gakkaishi*, **59**, 235 (2003).
20. "Seikeikakou ni okeru plastic zairyou", (S. JPPS. Ed.), Sigma Shuppan, Tokyo, p.91(1998).
21. S. Kase, T. Matsuo, *Sen'i Kikai Gakkaishi*, **18**, 188 (1965).
22. H. Yasuda, H. Ishihara, and H. Yanagawa, *Sen'i Gakkaishi*, **34**, P-20 (1978).
23. I. Hamana, "Sen-i no Keisei to Kouzou no Hatsugen", Kagaku Dojin, p. 103 (1969).
24. L. C. Lin, J. Hausenstein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 3509 (1974).
25. T. Kikutani, *Ph.D. Thesis* (Tokyo Institute of Technology).