電子密度をマッチングさせた浸漬液中での小角 X 線散乱測定による 高速紡糸ポリエチレンテレフタレート繊維の高次構造解析†

辻佳宏* 小島潤一** 鞠谷雄士*** 櫻井伸一*

Analyses of Higher-Order Structures in Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers Prepared with High-Speed Melt Spinning by Conducting Small-Angle X-ray Scattering Measurements for Fibers Immersed in Non-Solvent of Which Electron Density was Matched to That of Fibers

by

Yoshihiro TSUJI*, Junichi KOJIMA**, Takeshi KIKUTANI*** and Shinichi SAKURAI*

X-ray total reflection by the surface of fibers produces strong streaks in the direction perpendicular to the fiber axis. In order to analyze higher-order crystalline structures in the fiber, the streaks overwhelm valuable scattering from the structures we intend to analyze. Shish-kebab structure is one of the most important higher-order crystalline structures because it plays a key role for imparting high strength to general fibers. It is known that the streaks due to the X-ray total reflection from the fiber surface can be eliminated by immersing fibers into a liquid of which electron density was matched to that of the PET fibers because the contrast between two neighboring objects is proportional to the square of the electron density difference between the two objects. For the sake of the precise structural analyses, we have conducted two-dimensional small-angle X-ray scattering (2d-SAXS) measurements at room temperature for poly(ethylene terephthalate) (PET) fibers prepared with high-speed melt spinning being immersed in non-solvent of which electron density was matched to that of the PET fibers. For this purpose, a bundle of the fibers was set in a quartz capillary of which axis is parallel to the fibers (the edge-view image). As a consequent, it was found that the spacing between the neighboring shish structures and that between the neighboring kebab structures were both increased with an increase in the spinning velocity. We also present a succeeded example of a sophisticated method for end-view 2d-SAXS measurements for the PET fibers dipped in the electron-density matching non-solvent, where the incident X-ray beam was exposed to the fibers from the direction parallel to the fiber axis. The result of this measurement was consistent with that of the measurements for the fibers in the quartz capillary.

Key words:

Higher-order structure, Poly(ethylene terephthalate) fiber, Small-angle X-ray scattering, Contrast matching technique, Ultrahigh strength fiber, Shish-kebab structure, High-speed melt spinning, Synchrotron radiation

1 緒 言

ポリエチレンやポリプロピレン、ポリエチレングリコール等の結晶性高分子は、様々な高次構造を形成することが知られている。たとえば、分子鎖が自発的に折り畳まって形成する板状のラメラ晶や、流動場下で高分子鎖が伸び切った状態で結晶化することによって形成される伸びきり鎖結晶である。それら、ラメラ晶や伸びきり鎖結晶を基本単位として、さらに高次の構造が形成されることも知られている。その典型的な一例がシシケバブ構造 (Fig. 1) である^{1)~10)}。模式図には、典型的なサイズを10 ~ 数10 nmの範囲であるように記載しているが、これを定量的に評価する方法として、2次元小角 X 線散乱 (2d-SAXS) 測定が有効であり、伸張流動下でのシシケバブ構造の形成過程における時分割 2d-SAXS 測定あるいは2次元小角中性子散乱測

定による研究が近年活発化している^{11)~20)}。一方で、繊維の高強度化の観点からも、繊維構造形成過程のオンライン 2d-SAXS 測定は重要である^{11)~16), 21)~23)}。このような背景があり、近年、高輝度放射光の X 線を用いたオンライン測定が活発に行われているが^{11)~14), 16), 22)~32)}、X 線を繊維状試料に入射させるときに避けては通れない大きな問題があり、そのことによって高次構造解析に障害をきたす場合がある。それは、2d-SAXS パターンに現れる試料表面からの X 線の全反射であり、繊維軸と垂直な方向にストリーク状に現れる。シシケバブ構造のシシからの散乱もこの方向に現れる^{17), 18)}ため、試料表面からの X 線の全反射ストリークは精密なシシの構造解析の邪魔になる。とは言うものの、X 線の全反射ストリークは、繊維試料の電子密度と同じ電子密度の値を有する液体中に浸漬させた状態で SAXS 測定することによ

†原稿受理 平成 26 年 6 月 4 日 Received June 4, 2014 © 2015 The Society of Materials Science, Japan

*京都工芸繊維大学大学院工学部材料科学科バイオベースマテリアル学専攻 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎, Dept. Bio-based Mat. Sci., Kyoto Inst. Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

**財団法人 化学技術戦略推進機構 研究開発事業部 〒102-0032 東京都千代田区岩本町, Japan Chemical Innovation Institute (JCII), Chiyoda-ku, Tokyo 102-0032

***東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻 〒152-8552 東京都目黒区大岡山, Graduate School of Sci. and Eng., Meguro-ku, Tokyo, 152-8552

て、かなり低減させることができる。本研究では、この手法を用い、全反射ストリークの背後に隠れている内部構造に起因した散乱を明確に測定することを試みた。もちろん、この手法の性格上、静的な SAXS 測定のみが可能であり、紡糸過程でのオンライン計測は困難であるが、工夫次第では将来可能になることも十分期待される。実際、湿式紡糸過程に対してのこの手法の適用はさほど困難をとまなわいかもしれない。

2 実 験

高速紡糸ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維の 2 次元小角 X 線散乱 (2d-SAXS) 像を測定するため、財団法人高輝度光科学研究センター大型放射光施設 (Spring-8) の BL45XU (理研構造生物学 I の SAXS ビームライン) を用いた。光学系の詳細は文献 33 を参照されたい。波長は、0.09 nm、カメラ長は 1.8 m で、イメージ・インテンシファイアーを具えた CCD カメラ (浜松ホトニクス製; II-CCD) を用いて 2 次元 SAXS パターンの撮像を行った。本研究では、繊維表面からの X 線の全反射を低減させるために、繊維の電子密度とほぼ等しい電子密度を有する液体 (非溶剤) に繊維束 (10 数本) を浸漬した状態で、室温にて 2d-SAXS 測定を行った。このビームラインの光源は挿入光源 (アンジュレータ) であるので、元来高輝度であることに加え、II-CCD による高速計測を実現しているため、繊維試料束の測定には通常、10 秒程度の露光で十分統計精度の良いデータが得られる¹⁵⁾ が、後述するようなセッティングで電子密度をマッチングさせた液中に浸漬させて測定する場合には、その浸漬液の主成分が四塩化炭素であるため、すなわち、塩素を多く含んでいるため、X 線の吸収が激しく、測定時間は 100 秒程度という比較的長い時間の露光が必要であった。

測定試料は、既報³⁴⁾ の装置を用いて PET チップ (帝人, strand, $[\eta] = 0.62$) を吐出温度 300°C、吐出量 6.0g/min にて高速紡糸した繊維である。紡糸速度は 1000 ~ 9000 m/min. である。繊維 1 本の直径は 25 ~ 50 μm (紡糸速度に依存し高速紡糸繊維ほど糸径が小さい) であった。

さて、繊維表面からの X 線の全反射を可能な限り低減させるための必要なジグについてであるが、この模式図を Fig. 2 に示した。ここに示すように、石英キャピラリー (内径 2mm; 肉厚 0.01mm; 長さ 80mm; ドイツ Hilgenberg GmbH 製) に電子密度マッチング液を注入し、これに繊維束を浸漬した。このとき、繊維をたわみなくまっすぐに保持する必要があるが、繊維に余計な加重をかけないようにすることが肝要である。そのための工夫として、繊維束下端に直径 1 mm の棒状の強力マイクロマグネットを装着した。キャピラリー底部に別の直方体磁石を設置することによって、肉薄のキャピラリー壁を通して磁力によって繊維をたわみなくまっすぐに保持することを試みた。仮に、繊維が一軸延伸されるような加重が加えられた場合には、マグネット間の磁力による吸引力の方が劣るため、超加重回避としても絶妙なバランス作用を発現することを期待した。なお測定はすべて室温 (25°C) で行なったが、測定中に混合液の蒸発が起こると、混合比率が変わってしまい、電子密度マッチングの最適条件から外れてしまうので、キャピラリーの上端はエポキシ樹脂で封止した。

Fig. 1 Schematic illustration of shish-kebab structure.

Fig. 2 Schematic illustration for the experimental set-up of the 2d-SAXS measurement for a fiber bundle dipped in non-solvent.

2d-SAXS 測定では、試料から散乱される X 線の強度を散乱角 θ の関数として測定する (生データ)。試料からの散乱だけでなく、試料がない場合の散乱測定も行う。これを、ここではバックグラウンド散乱と呼ぶことにする。本研究では、電子密度をマッチングした浸漬液のみをキャピラリーに入れて測定したデータをバックグラウンド散乱として、試料からの散乱強度 (生データ) から差し引きした。

3 結果と考察

電子密度マッチング浸漬液の満たすべき要件として、試料を溶解しない (非溶媒である) ことが挙げられる。もちろん、繊維試料と電子密度が完全に等しくなければならない。単独の液体でこれらの条件を満足させることは困難であり、通常、混合液が用いられる。本実験の場合、エタノールと四塩化炭素の混合液を用いた。最適な混合比率は、計算で概算することは可能であるが、結晶化度など未知のパラメータが多く、誤差を生じやすいため、実験で精度よく決定し最適化の方がいい。Fig. 3 にその結果を示す。これは、紡糸速度 3.0 km/min で作製された繊維束を、種々の混合比率で調製したエタノール/四塩化炭素混合液中に浸漬して 2d-SAXS 測定を室温で行なった結果に基づ

いている。すなわち、2d-SAXS パターンの赤道方向（繊維束の糸状方向に垂直な方向）に観察されるストリークの強度を X 線の透過率で規格化した強度を、混合比率（四塩化炭素含量）の関数として Fig. 3 にプロットした。混合比率が四塩化炭素 90vol% の時にストリーク強度が最小になり、コントラストマッチングを最適化することができた。このように、エタノールと四塩化炭素の比率を細かく変えて測定し厳密にその混合比率を決定することによって、コントラストマッチングを最適化することができたが、これ以上細かく混合比率を決定したとしても、測定精度を鑑みると、それはさほど重要な意味を持たない。実際、Fig. 3 に示すように、混合比率が四塩化炭素 90vol% の時にストリーク強度が最小になり、この比率が最適であると結論したが、Fig. 4 に示すように、四塩化炭素 100vol% でも誤差範囲内で X 線全反射の影響をかなり低減させることができている。ただし、Fig. 4(b)には、わずかながらストリークが観察されており、それは繊維方向と直角にはなっていない。おそらく、X 線ビームが照射された部位の繊維の方向が微妙に乱れていたためと推測される。なお Fig. 4 に示した結果は、紡糸速度 3.0 km/min で作製された繊維束の測定結果であり、 q は次式で定義される散乱ベクトルの大きさである。

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1)$$

ここで、 λ は X 線の波長、 θ は散乱角である。このように、本研究では測定の簡便さゆえに、混合液ではなく四塩化炭素 100% の液中に浸漬して 2d-SAXS 測定を行なった場合もある。

Fig. 5 に四塩化炭素 100% の液中に浸漬した状態で測定して得られた 2d-SAXS パターンを示す。実際、これらの試料については 2d-SAXS 測定を行った結果をすでに報告している^{15),35),36)}が、X 線の全反射による強いストリークが赤道方向に現れていたのであるが、これを最小に低減することによって、さらに詳細な構造解析を行うことができる。紡糸速度が 3000m/分以下の試料では何も散乱は観測されなかった。一方、紡糸速度が 7000m/分以上の高速紡糸試料では、赤道方向に強いストリークが、さらに子午線方向に層雲状の一对のブロードな散乱ピークが見られた。そのピーク位置 q^* の値から、次式で示される周期（間隔）を算出することができる。

$$d = 2\pi / q^* \quad (2)$$

Fig. 6 に子午線方向の散乱プロフィールを示した。紡糸速度が 3000m/min 以外のすべての試料でピークが見られた。これは、子午線方向、すなわち繊維軸方向にのみ存在する長周期に由来しているので、周期的に繰り返して存在しているケバブの間隔に相当すると考えることができる。つまり、紡糸速度が 7000m/min 以上の高速紡糸試料の 2d-SAXS パターンは、Fig. 1 に記載のシシケバブ構造の存在を示唆している。そうすると、赤道方向に出現しているストリークはシシ構造に由来していると見なすことができ、これを解析するとシシ構造の情報を得ることができる。そこで、赤道方向の散乱プロフィールを精査してみる。Fig. 7 に

Fig. 3 Plot of the normalized streak intensity as a function of tetrachloromethane content in the non-solvent mixture with ethanol.

Fig. 4 2d-SAXS patterns measured at room temperature for the bundle of the PET fibers prepared by melt spinning with 3 km / min of the take-up velocity, (a) without or (b) with dipping the bundle into tetrachloromethane.

それを示した。紡糸速度が 3000m/min 以外の全ての試料で、赤道方向のストリークにはピークが存在していることがわかる。このことは、シシがある程度規則正しく配列していることを意味している。すなわち、Fig. 1 のシシケバブは単独で存在しているのではなく、規則正しく密集していることを意味している。もちろん、紡糸速度が 3000m/min の試料の SAXS プロフィールには、ピークが見られないものの、散乱ベクトルの大きさ q とともに単調に減少するような散乱が明確に見られ、これ以外の試料にも同様の傾向が見て取れる。これはおそらく試料内部のポイドに起因するものと考えられる。そこで、この成分を SAXS プロフィールから引き去ったあとでピーク位置 q^* を決定した。その結果を Fig. 6 および Fig. 7 に矢印で示した。

ピーク位置 q^* から(2)式にしたがって隣接するシシ間の距離、ならびにケバブ間の距離 d を計算し、Fig. 8 に紡糸速度の関数として示した。シシ間距離もケバブ間距離も、両方とも紡糸速度とともに増加していることがわかった。この結果の傾向は、前

Fig. 5 2d-SAXS patterns measured at room temperature for the bundle of the PET fibers prepared by melt spinning with 1 ~ 9 km / min of the take-up velocity with dipping the bundle into tetrachloromethane.

Fig. 6 SAXS profiles along the meridional direction of the 2d-SAXS patterns shown in Figure 5.

Fig. 7 SAXS profiles along the equatorial direction of the 2d-SAXS patterns shown in Figure 5.

報¹⁵⁾の全反射ストリークを消さずに2d-SAXS測定して得られた結果の傾向と同様ではあるが、値そのものが異なり、今回の値の方がすべて少し大きい。また、紡糸速度依存性の詳細がかなり異なっており、全反射ストリークの影響を最小に低減することができたために詳細な構造情報が得られたといえる。とはいえ、今回の結果の信頼性について、特に、シシ間隔の結果の信頼性を確認したい。この目的のための測定方法として、繊維軸

と平行な方向からX線を入射させて2d-SAXS測定することを考えた。この測定方法では、シシ間隔がおおよそ一定であるならば、その距離に対応するような散乱ベクトルの大きさの位置(q^*)にピークが見られることが期待される。このような測定方法は、エンド測定と呼ばれるが、やはり、繊維試料表面からのX線の全反射はシシ構造からの貴重な情報を覆い隠すので、この測定の場合も電子密度をマッチングさせた浸漬液中での測

定を行う必要がある。残念ながら、Fig. 2 に示したジグではエンド方向からの測定は不可能であるため、Fig. 9 に模式的に示すような工夫を凝らした。すなわち、内径 5 mm、長さ 10 mm のシリコンチューブに繊維束を揃えて隙間なく詰め、2 枚のカミソリを用いてシリコンチューブごと繊維軸に垂直に切り出した。X 線が透過する方向の試料の厚さの最適値はおおよそ 2 mm 程度である（それより厚いと試料による X 線の吸収が激しくなり結果的に散乱強度が低下するのに対して、逆に試料が 2 mm より薄いと散乱する試料自体が少なくなるので、やはり散乱強度が低下する）ので、シリコンチューブごと切り出す試料の厚さが 2 mm 程度になるように、2 mm 厚の金属板をスペーサーとして用い、これを 2 枚のカミソリの刃で挟んで、ずれないように固定した状態で切削した。得られた試料をそのまま用いて 2d-SAXS 測定を行った結果を Fig. 10(a) に示したが、予想通り、繊維表面からの X 線の全反射が強すぎて、シシ構造からの散乱は見えなかった。そこで、Fig. 9 の模式図に示すように、この試料にエタノール/四塩化炭素（10/90 体積比）の混合液を含浸させて、素早く 2d-SAXS 測定を室温で行った。その結果、図 10(b) に示すように、

Fig. 8 Evaluated values of spacing for neighboring shishi and for neighboring kebab structures as plotted against the take-up velocity of the melt spinning process.

Fig. 9 Schematic illustrations for sample preparation and for the set-up of the 2d-SAXS end view measurement of the fiber bundle dipped into the contrast-matching liquid.

ドーナツ状のピークがおぼろげながら観察された。これは、前述したようにシシ間隔に由来しているものと思われる。つまり、この繊維試料（紡糸速度 6 km/min）中にシシ構造が存在していることを示唆している。Fig. 10(b) の 2d-SAXS パターンには強度の強い 2 点スポットが現れているが、そのような配向に必然性はなく、おそらく偶発的に生じたものであろう。したがって、方位角に関係なく Fig. 10(b) の 2d-SAXS パターンの円環平均をとって、1 次元 SAXS プロフィールを求めた。その結果を Fig. 11 に示したが、ショルダーが $q = 0.422 \text{ nm}^{-1}$ に現れていることが確認できた。この値から間隔を計算すると $d = 14.9 \text{ nm}$ が得られ、Fig. 8 に示した結果（黒丸；紡糸速度 6 km/min のシシ間距離 12.4 nm）とほぼ一致した。

Fig. 8 に示した結果は、紡糸速度の増加にともなって、シシ構造は太くなりケバブ構造は分厚くなっていくことを示唆している。ただし、Fig. 8 の結果はあくまでも間隔が増大していることを示しているに過ぎないのであるから、シシ間隔の増加は円盤状ケバブの径が増大したこと起因していると考えられることもできる。これは、繊維の高強度化に逆行した望ましくない方向への構造変化であり、さらなる詳細な構造解析が必要であ

Fig. 10 2d-SAXS patterns (end-view images) measured at room temperature for the bundle of the PET fibers prepared by melt spinning with 6 km/min of the take-up velocity, (a) without or (b) with dipping the bundle into tetrachloromethane.

Fig. 11 SAXS profile obtained by conducting the circular average of the 2d-SAXS pattern shown in Figure 10.

る。

最後に、Fig. 5 の中段に示した紡糸速度 4000 ~ 6000 m/min. で作製された繊維試料についての特徴的な結果について言及する。すなわち、X 字型の斜めストリークであるが、これについては、X 線全反射の影響を受けないため、すでに前報¹⁵⁾で詳細に解析している。

4 結 言

以上のように、電子密度をマッチングさせた浸漬液中で測定することによって、繊維試料表面からの X 線の全反射をかなり低減させるができたため、シンカバブ構造の定量的かつ精密な解析が可能になり、それによって、繊維構造の形成メカニズムを考察するのに有益な情報を得ることができた。

本研究は、材料ナノテクノロジープログラム、精密高分子技術プロジェクト、高強度繊維開発の研究経費によって行った。また、SPring-8 での測定は課題番号 2003A0110-NL2-np に基づいて行ったものである。

参 考 文 献

- 1) Mitsuhashi, S., "On Polyethylene Crystals Grown from Flowing Solutions in Xylene", *Bull. Text. Res. Inst. Jpn.*, Vol. 66, pp. 1-10 (1963).
- 2) Pennings, A. J., Kiel, A. M., "Fractionation of polymers by crystallization from solution. III. On the morphology of fibrillar polyethylene crystals grown in solution", *Kolloid Z. Z. Polym.*, Vol. 205, No. 2, pp. 160-162 (1965).
- 3) Pennings, A. J., "Bundle-like nucleation and longitudinal growth of fibrillar polymer crystals from flowing solutions", *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.*, Vol. 59, No. 1, pp. 55-86 (1977).
- 4) Bashir, Z., Odell, J. A., Keller, A., "High modulus filaments of polyethylene with lamellar structure by melt processing; the role of the high molecular weight component", *J. Mater. Sci.*, Vol. 19, No. 11, pp. 3713-3725 (1984).
- 5) Yoshioka, T., Tsuji, M., Kawahara, Y., Kohjiya, S., Manabe, N., Yokota, Y., "Morphological study by TEM on uniaxially oriented thin films of PBT", *Polymer*, Vol. 46, No. 14, pp. 4987-4990 (2005).
- 6) Yoshioka T., Kawahara, Y., Tsuji, M., "Practical Approaches for Structure Analysis of High-Speed-Spun Polyester Fibers", *Sen'i Gakkaishi*, Vol. 63, No. 2, pp. P39-P47 (2007).
- 7) Yoshioka T., Dersch, R., Tsuji, M., Schaper, A. K., "Orientation analysis of individual electrospun PE nanofibers by transmission electron microscopy", *Polymer*, Vol. 51, No. 11, pp. 2383-2389 (2010).
- 8) Yoshioka T., Dersch, R., Greiner, A., Tsuji, M., Schaper, A. K., "Highly oriented crystalline PE nanofibrils produced by electric-field-induced stretching of electrospun wet fibers", *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 295, No. 12, pp. 1082-1089 (2010).
- 9) Hashimoto, T., Murase, H., Ohta, Y., "A New Scenario of Flow-Induced Shish-Kebab Formation in Entangled Polymer Solutions", *Macromolecules*, Vol. 43, No. 16, pp. 6542-6548 (2010).
- 10) Murase, H., Ohta, Y., Hashimoto, T., "A New Scenario of Shish-Kebab Formation from Homogeneous Solutions of Entangled Polymers: Visualization of Structure Evolution along the Fiber Spinning Line", *Macromolecules*, Vol. 44, No. 18, pp. 7335-7350 (2010).
- 11) Samon, J. M., Schultz, J. M., Hsiao, B. S., Seifert, S., Stribeck, N., Gurke, I., Collins, G., Saw, C., "Structure Development during the Melt Spinning of Polyethylene and Poly(vinylidene fluoride) Fibers by in Situ Synchrotron Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Techniques", *Macromolecules*, Vol. 32, No. 24, pp. 8121-8132 (1999).
- 12) Samon, J. M., Schultz, J. M., Wu, J., Hsiao, B., Yeh, F., Kolb, R., J., "Study of the structure development during the melt spinning of nylon 6 fiber by on-line wide-angle synchrotron X-ray scattering techniques", *Polym. Sci., B*, Vol. 37, No. 12, pp. 1277-1287 (1999).
- 13) Kumaraswamy, G., Verma, R. K., Kornfield, J. A., Yeh, F., Hsiao, B. S., "Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. in-situ synchrotron SAXS and WAXD", *Macromolecules*, Vol. 37, No. 24, pp. 9005-9017 (2004).
- 14) Somani, R. H., Yang, L., Hsiao, B. S., Sun, T., Pogodina, N. V., Lustiger, A., "Shear-Induced Molecular Orientation and Crystallization in Isotactic Polypropylene: Effects of the Deformation Rate and Strain", *Macromolecules*, Vol. 38, No. 4, pp. 1244-1255 (2005).
- 15) Funai, E., Sakurai, S., Hara, S., Yamamoto, K., Okamoto, S., Kojima, J., Kikutani, T., "Synchrotron X-ray Scattering and Precise Structural Analyses of Poly(ethylene terephthalate) Fibers As-spun by High Speed Melt Spinning", *Sen'i Gakkaishi*, Vol. 60, No. 11, pp. 322-330 (2004).
- 16) Heeley, E. L., Fernyhough, C. M., Graham, R. S., Olmsted, P. D., Inkson, N., J., Embery, J., Groves, D. J., Morgovan, A., Meneau, F., Bras, W., Ryan, A. J., "Shear-Induced Crystallization in Blends of Model Linear and Long-Chain Branched Hydrogenated Polybutadienes", *Macromolecules*, Vol. 39, No. 15, pp. 5058-5071 (2006).
- 17) Matsuba G., Sakamoto S., Ogino Y., Nishida K., Kanaya T., "Crystallization of Polyethylene Blends under Shear Flow. Effects of Crystallization Temperature and Ultrahigh Molecular Weight Component", *Macromolecules*, Vol. 40, No. 20, pp. 7270-7275 (2007).
- 18) Kanaya, T., Matsuba, G., Ogino Y., Nishida, K., Shimizu, H., Shinohara, T., Oku, T., Suzuki, J., Otomo, T., "Hierarchic Structure of Shish-Kebab by Neutron Scattering in a Wide Q Range", *Macromolecules*, Vol. 40, No. 10, pp. 3650-3654 (2007).
- 19) Kimata, S., Sakurai, T., Nozue, Y., Kasahara, T., Yamaguchi, N., Karino, T., Shibayama, M., Kornfield, J. A., "Molecular Basis of the Shish-Kebab Morphology in Polymer Crystallization", *Science*, Vol. 316, No. 5827, pp. 1014-1017 (2007).
- 20) Nozue, Y., "Structural Analyses of Shish-Kebab in Isotactic Polypropylene Using Small-Angle Neutron Scattering" in "Polymer Crystallization Control - R & D in the Forefront and their Applications -" (Ed. Kikutani, T.), CMC Publishing Co., Ltd., Tokyo, Chap. 6, pp. 60-69 (2012).
- 21) Yamaguchi, T., Komoriyama, K., Ohkoshi, Y., Urakawa, H., Gotoh, Y., Terasawa, N., Nagura, M., Kajiwar, K., "Online wide-angle X-ray diffraction/small-angle X-ray scattering measurements for the CO₂-laser-heated drawing of poly(ethylene terephthalate) fiber", *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, Vol. 43, No. 9, pp. 1090-1099 (2005).
- 22) Yamaguchi, T., Kim, K., Murata, T., Koide, M., Hitoosa, S., Urakawa, H., Ohkoshi, Y., Gotoh, Y., Nagura, M., Kotera, M., Kajiwar, K., "Initial stage of fiber structure development in the continuous drawing of poly(ethylene terephthalate)", *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, Vol. 46, No. 19, pp. 2126-2142 (2008).
- 23) Kim, K.-H., Kang, Y.-A., Murata, T., Ikehata, S., Ohkoshi, Y., Gotoh, Y., Nagura, M., Koide, M., Urakawa, H., Kotera, M., "Initial structure development in the CO₂ laser-heated drawing of poly(trimethylene terephthalate) fiber", *Polymer*, Vol. 49, No. 26, pp. 5705-5713 (2008).
- 24) Haberkorn, H., Hahn, K., Breuer, H., Dorner, H.-D., Matthies, P., "On the neck-like deformation in high-speed spun polyamides", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 47, No. 9, pp. 1551-1579 (1993).
- 25) Hsiao, B. S., Barton Jr., R., Quintana, J., "Simple on-line X-ray setup to monitor structural changes during fiber processing", *J. Appl. Polym. Sci.*,

- Vol. 62, No. 12, pp. 2061-2068 (1996).
- 26) Hirahata, H., Seifert, S., Zachmann, H. G., Yabuki, K., "On-line measurements of orientation induced crystallization of PET during high speed spinning", *Polymer*, Vol. 37, No. 23, pp. 5131-5137 (1996).
- 27) Kolb, R., Seifert, S., Stribeck, N., Zachmann, H. G., "Simultaneous measurements of small- and wide-angle X-ray scattering during low speed spinning of poly(propylene) using synchrotron radiation", *Polymer*, Vol. 41, No. 4, pp. 1497-1505 (2000).
- 28) Kolb, R., Seifert, S., Stribeck, N., Zachmann, H. G., "Investigation of the high speed spinning process of poly(ethylene terephthalate) by means of synchrotron X-ray diffraction", *Polymer*, Vol. 41, No. 8, pp. 2931-2935 (2000).
- 29) Kim, K. H., Yamaguchi, T., Ohkoshi, Y., Gotoh, Y., Nagura, M., Urakawa, H., Kotera, M., Kikutani, T., "Molecular weight dependence of fiber structure development in the laser drawing of poly(ethylene terephthalate) fibers", *J. Polym. Sci., J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, Vol. 47, No. 17, pp. 1653-1665 (2009).
- 30) Kim, K. H., Aida, R., Kang, Y.-A., Ohkoshi, Y., Gotoh, Y., Nagura, M., Urakawa, H., "Mesophase structure discovered through in-situ X-ray measurement in drawing process of poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) fiber", *Polymer*, Vol. 50, No. 19, pp. 4429-4431 (2009).
- 31) Kim, K.-H., Kang, Y.-A., Yokoyama, A., Ikaga, T., Ohkoshi, Y., Wataoka, I., Urakawa, H., "In situ study of fiber structure development of poly(butylene terephthalate) in a continuous laser-heated drawing process", *Polym. J.*, Vol. 44, No. 10, pp. 1030-1035 (2012).
- 32) Nishimura, H., Sei, M., Chizuka, T., Masuda, M., Yamazaki, H., Kojima, J., Yamamoto, K., Okamoto, S., Nakamae, K., Kotera, M., Kikutani, T., Sakurai, S., "On-Line Wide-Angle X-Ray Scattering Measurements During High-Speed Melt-Spinning of Poly(ethylene terephthalate) Fiber", *Zairyo*, Vol. 62, No. 1, pp. 8-12 (2013).
- 33) Fujisawa, T., Inoue, K., Oka, T., Iwamoto, H., Uruga, T., Kumasaka, T., Inoko, Y., Yagi, N., Yamamoto, M., Ueki, T., "Small-angle X-ray scattering station at the SPring-8 RIKEN beamline", *J. Appl. Cryst.*, Vol. 33, Part 3, No. 1, pp. 797-800 (2000).
- 34) Shimizu, J., Toriumi, K., Tamai, K., "High Speed Melt Spinning of Polyester Filaments -Effect of Spinning Velocity on the Properties and Molecular Orientation-", *Sen'i Gakkaishi*, Vol. 33, No. 5, pp. T208-T214 (1977).
- 35) Shimizu, J., Okui, N., Kikutani, T., "High Speed Melt Spinning of Poly (ethylene terephthalate) -Radial Variation Across Fibers-", *Sen'i Gakkaishi*, Vol. 37, No. 4, pp. T135-T142 (1981).
- 36) Shimizu, J., Kikutani, T., Takaku, A., Okui, N., "Fiber Structure Formation in High Speed Melt Spinning of Poly(ethylene terephthalate) - Effect of Take-Up Velocity on Unit Cell Parameters and Superstructure of Fibers -", *Sen'i Gakkaishi*, Vol. 40, No. 2, pp. T63-T71 (1984).