

Poly(*p*-phenylene sulfide)のレーザー加熱延伸工程における繊維構造形成

井出 圭亮^{*1}・伊香賀 敏文^{*1}・大越 豊^{*1,#}・綿岡 勲^{*2}・増田 正人^{*3}・前田 裕平^{*3}

Fiber Structure Development of Poly(*p*-phenylene sulfide) in Laser-heated Drawing Process

Keisuke Ide^{*1}, *Toshifumi Ikaga*^{*1}, *Yutaka Ohkoshi*^{*1,#}, *Isao Wataoka*^{*2},
Masato Masuda^{*3}, and *Yuhei Maeda*^{*3}

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

^{*2}Department of Biobased Materials Science, Kyoto Institute of Technology
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, JAPAN

^{*3}Fibers & Textiles Research Laboratories, Toray Industries, Inc.
2-1-1, Nihonbashi-Muromachi, Chuo-ku, Tokyo 103-8666, Japan

Abstract : The structural development of poly(*p*-phenylene sulfide) (PPS) fibers was analyzed through in-situ wide angle X-ray diffraction and small angle X-ray scattering during CO₂ laser heated drawing. The in-situ measurements were carried out as a function of elapsed time after necking, achieving a high time resolution of 0.25 ms. The quasi-hexagonal phase appeared just after neck-drawing, and developed with increasing crystal orientation factor and decreasing long period and d-spacing within less than 1 ms after drawing. The crystallization induction time and the crystallization rate of the quasi-hexagonal phase obtained from the equatorial intensity profiles were 0.02 ms and 3.0 ms⁻¹. The crystal orientation factor continued to increase, and saturated about 0.95 at about 8 ms after necking. And after then, the quasi-hexagonal phase started to transform into orthorhombic crystal in several decades of milliseconds with the decreasing of fiber temperature.

(Received 6 January, 2014 ; Accepted 20 January, 2014)

1. 緒 論

ポリフェニレンサルファイド(PPS)はベンゼン環と硫黄が結合した構造をもつポリマーである。PPS 繊維は耐熱性、耐薬品性、難燃性、電気特性などに優れ、高温ガス集塵用のバグフィルターとして利用されている[1,2]。また PPS は結晶性ポリマーであり、B. J. Tabor らによって報告されている[3]単位格子は $a=8.67 \text{ \AA}$, $b=5.61 \text{ \AA}$, $c=10.26 \text{ \AA}$ の斜方晶であり、融点は約 290°C、ガラス転移温度は 92°C である。また、PPS はポリエチレンテレフタレート(PET)やポリ ϵ -カプロラクタム(Nylon6)と比べると分子鎖が比較的剛直であるため、リジッドアモルファス相を形成し易く[4]、結晶と非晶領域の構造差が小さいと言われている。紡糸・延伸した PPS 繊維の構造と力学物性に関しては多くの研究が報告されており[5-14]、E. Perret らによって PPS の繊維構造モデルも提案されている[15]。

しかし、繊維構造の形成機構は未だに明らかになっていない。

合成繊維は紡糸、延伸、熱処理工程を経て製造される。このうち特に延伸工程において、ネック状の急激な直径変化が生じた後、配向結晶化によって繊維構造が形成される。この繊維構造形成は、これまで繊維直径や温度、さらには繊維構造を直接的に観察する X 線回折を用いた測定により解析、評価されてきた[16-27]。たとえば、奥村らは炭酸ガスレーザー加熱を用いた連続延伸行程における PET 繊維のネッキング現象の観察に成功し[18]、延伸倍率や延伸応力によってネックの形状やネック変形後の繊維温度が変化することを明らかにした。同様に、連続延伸工程における繊維温度の測定も行っており[19]、ネック変形時に加わる外力による仕事のすべてが瞬間的に熱になると仮定したエネルギー収支式を用いることで実測値をほぼ表現できている。一方、Haberkorn ら[20]はポリヘキサメチレンアジパミド(Nylon66)について、Kolb ら[21]は PET について、時間分解能 0.33-0.6 ms 程度で高速溶融紡糸中の繊維構造形成を X 線回折測定により解析した結果を報告している。しかしながら、得られた回折像は不鮮明であり、初期の繊維構造形成機構を解明する

corresponding author

*1 信州大学繊維学部

*2 京都工芸繊維大学バイオベースマテリアル学部

*3 東レ株式会社繊維研究所

には不十分であった。また、バッチ延伸に関しては、延伸直後の繊維構造形成過程を 40 ms 単位の時分割で測定した結果が報告されている[22-27]。しかし、延伸倍率は配向結晶化が起こりうる最低倍率に近い 4 倍程度であり、歪速度も実際の製造工程で加わるものよりも遥かに小さな 15 s^{-1} 以下に過ぎない。

一般に繊維構造はネック変形後数ミリ秒で急速に形成されるため、連続延伸時の繊維構造形成過程を精度よく測定することは困難である。そこで我々は、炭酸ガスレーザーを照射して繊維を局部的に急速かつ均一に加熱することで延伸点位置を非接触で高精度に固定すると共に、SPRING-8 の超高輝度 X 線ビームを照射することで繊維構造が形成されていく過程を 1 ms 以下の時間分解能でその場観察することに成功した。これまでに PET[28-30]、ポリトリメチレンテレフタレート (PTT)[31]、ポリエチレンテレフタレート (PEN)[32]、ポリブチレンテレフタレート (PBT)[33]、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)[34]、ポリビニルアルコール (PVA)[35]、アイソタクチックポリプロピレン (iPP)[36]、Nylon6[37] 等の繊維構造形成について解析し、報告してきている。

本研究では PPS のレーザー加熱延伸工程における広角 X 線回折および小角 X 線散乱のその場測定により、繊維構造形成過程を解析した結果を報告する。

2. 実験

2.1 試料

本研究では、東レ株式会社提供の PPS 樹脂(重量平均分子量 = 51000, MFR = 120 g/10 min)を用いた。PPS 樹脂は、東京理化学機器(株)社製真空乾燥機 VOS-451SD を使用し、減圧後 150°C で 12 時間乾燥した。乾燥後の樹脂をプラスチック工学研究所社製溶融紡糸装置により、吐出温度 305°C、吐出量 5.0 g/min の条件で、直径 1.0 mm, L/D = 3 (1 hole) のノズルから押し出し、240 m/min で巻き取った単繊維を延伸実験に使用した。この as-spun 繊維の直径は 141 μm であり、広角 X 線回折像に非晶ハローしか観察されないことから、結晶化していないことを確認した。

2.2 レーザー加熱延伸と On-line 測定

本研究で用いたレーザー加熱延伸システムの概要図を Fig. 1(a) に示す。供給ローラーと巻取ローラーの間に加熱源であるレーザー発生装置を設置してあり、供給ローラーから連続的に送り出された繊維がレーザー照射によって加熱され、送出速度と巻取速度の速度比によって延伸された後、巻取ローラーに巻き取られる。供給ローラーと巻取ローラーの回転速度は、ORIENTAL MOTOR 社製のサーボモーターにより制御している。

炭酸ガスレーザー光源には鬼塚硝子社製 PIN-30R 型を用いた。この装置の仕様は、公称定格出力 30 W ($\pm 5\%$)、波長 10.6 μm 、ビーム径(強度が光軸の $1/e^2$ になる直径) 6 mm、ビーム拡がり角 1.0 mrad、偏光状態はランダムで

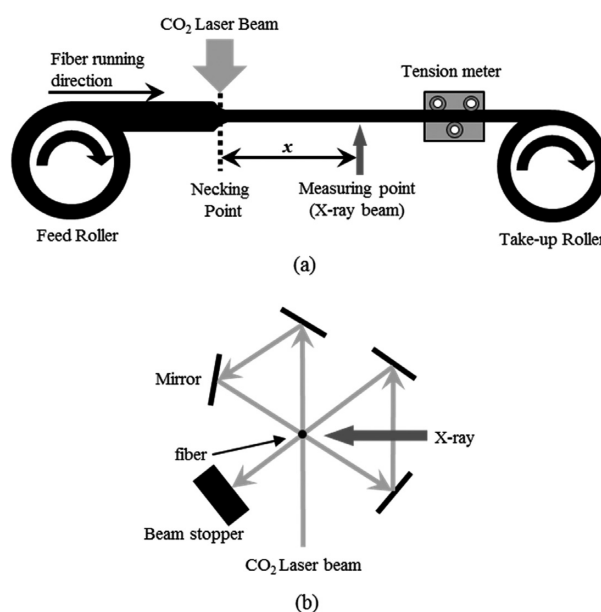


Fig. 1 Schematic diagram of measurement system.

ある。レーザーの光軸と同軸上に He-Ne レーザーを照射し、レーザー光軸調整の際、ガイド光として使用した。レーザー光はミラーによって反射させ、繊維軸と垂直な平面内で相互に 120° の角度をなす方向から繊維に照射した (Fig. 1(b))。

繊維は供給速度 15 m/min で送り出し、4.3 倍まで延伸した。このときの延伸応力は 0.69 cN/dtex であった。この延伸条件では、レーザー照射領域内で繊維がネック延伸され、ネック変形点の位置は後述の変動範囲内に固定されている。したがって、ネック変形点からの任意の距離離れた位置に X 線を照射して回折像もしくは散乱像を撮像することにより、繊維がネック変形を起こしてから繊維構造が形成されていく過程をその場観察することができる。また、ネック変形点からの距離 x をその間の糸速度で除することにより、ネック変形点からの経過時間が計算できる。また測定の時間分解能も、各測定点の位置分解能 ($W_{x\text{-ray}}$) を同様に繊維の走行速度 (v) で除すことで算出できる。ここで $W_{x\text{-ray}}$ は、X 線ビームの幅 (W_{beam} : 250 μm) とネック変形点自体の幅 (W_{neck})、およびネック変形点位置の変動幅 (W_{deform}) から式 1 によって算出できる。このうち W_{neck} と W_{deform} 、および平均的な延伸点位置は、測定中に撮影した動画像から測定点ごとに 100 枚の静止画を切り出し、画像処理することで求めた。得られた W_{neck} と W_{deform} はそれぞれ平均 60 μm および 95 μm 、時間分解能は平均 0.25 ms であった。

$$W_{x\text{-ray}} = \sqrt{W_{\text{beam}}^2 + W_{\text{neck}}^2 + W_{\text{deform}}^2} \quad (1)$$

さらに、本実験ではネック変形点と巻取ローラーの間に張力計を設置し、延伸時の延伸応力を測定した。張力計にはエイコー測器株式会社製のテンションメーター HS-1500S 型を用い、定格 100 gf (3 点式) のテンションピッ

クアッブを用いた。

また、ミラーユニット上部に設置した CCD カメラによって、ネック延伸点付近をモニタリングすると共に、得られた画像から時間分解能を算出した。CCD カメラは Victor 社製の TK-C1461 型。OPTART 株式会社製の倍率 1.0 倍のテレセントリックレンズ TV-1M 型を取り付け、画像のモニタリングと記録には SONY 社製 DCR-TRV9 ビデオカメラを使用した。また、取り込んだ画像のサイズは、被写体と同じ位置に置いた目盛り付きスライドガラスの画像を用いて校正した。

2.3 広角 X 線回折像と小角 X 線散乱像

本研究では、X 線源に SPring8 の BL40B2 ビームラインを用いた。ビームの直径は水平方向が約 0.25 mm、鉛直方向が約 0.2 mm、波長は広角 X 線回折(WAXD)測定で 0.08 nm、小角 X 線散乱(SAXS)測定では 0.10 nm である。撮像には 3000×3000 pixel のイメージングプレートを使用し、WAXD 像で 300 s、SAXS 像で 900 s 露光した。WAXD 像と SAXS 像の撮像には長さが約 400 mm と 1000 mm の真空パスを用い、ベヘン酸銀(AgBH)を用いて校正したカメラ長はそれぞれ 559 mm と 1146 mm である。得られた回折/散乱像から、まず同じ時間露光したバックグラウンド像を差し引いた後、以下の解析を行った。

広角 X 線回折像から、赤道方向に対する強度プロフィールを求めた。また(110)面および(200)面に対応する回折角については、傾斜角方向に対する強度プロフィールも求めた。このうち赤道方向の強度プロフィールを、(110)面回折、(200)面回折、および非晶ハローの 3 つのピークの総和と考え、式 2 の Gauss 型曲線を仮定して分離した。ここで I_0 はピーク強度、 β は半価幅である。得られたピーク強度と幅より各ピークの総積分強度を求め、3 つのピークの総積分強度に対する(110)面および(200)面回折の積分強度の割合(以下では結晶化度インデックスと表現する)によって結晶化の進行を評価した。またピーク位置 θ_0 からは Bragg の式 3 により面間隔 d_{hkl} を求めた。

$$I(\theta) = I_0 \exp \left\{ -4 \ln 2 \cdot \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{\beta} \right)^2 \right\} \quad (2)$$

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_0 \quad (3)$$

一方、傾斜角方向に対する強度プロフィールは、式 4 の Pearson VII 型で近似した。ここで、 ϕ_p はピーク位置、 t は半価幅、 m は曲線の形状を反映する係数であり、1.5 とした。各回折面の傾斜角方向に対する強度プロフィールから、式 5 および式 6 によって繊維軸に対する各面法線の配向度 f を求め、これらから式 7 によって配向軸(繊維軸)に対する c 軸の配向度 f_c を推定した。なお、式 6 の積分は本来方位角方向について行うべきものだが、本研究で用いたのが赤道回折($f_p = 90^\circ$)であり、配向度自体も高いことから、傾斜角方向に対するプロフィールで代用し

てもほとんど影響は無い。

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

$$f = \frac{3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \quad (5)$$

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \quad (6)$$

$$f_c = \frac{2}{3 \cos^2 \phi_p - 1} f \quad (7)$$

また SAXS 像については子午線方向に対する強度プロフィールを求め、Gauss 型曲線(式 2)でフィッティングして得られたピーク位置から式 3 を使って長周期を求めた。

3. 結果と考察

3.1 繊維温度プロフィールの推定

エネルギー収支式 8 を使って、ネック延伸行程中の繊維温度プロフィールを推定した。

$$\Delta T = \frac{1}{wC_p} \{ I_L(x) D_f A(D_f) \Delta x - \pi D_f h (T - T_a) + F \Delta v \} + \frac{\Delta H_c}{C_p} \Delta x \quad (8)$$

左辺の繊維の温度変化 ΔT は、レーザーの照射による加熱、熱伝達による放熱、外力による塑性変形に伴う発熱、および結晶化に伴う発熱によって算出できる。具体的には、質量流量 w 、繊維の直径 D_f 、ネック変形前後での繊維走行速度変化 Δv 、炭酸ガスレーザーの強度分布 $I_L(x)$ 、雰囲気温度 T_a 、および延伸張力 F には実測値を用いた。また、比熱は JIS K7123 に基づいて DSC 測定により実測した結果を元に、非晶とみなせるネック変形点前については式 9、結晶化していると見なせるネック変形点後については式 10 を用いた。

$$C_p = 1.138 + 0.002(T - 273.15) \quad (9)$$

$$C_p = 0.859 + 0.004(T - 273.15) \quad (10)$$

さらに、PPS 繊維の炭酸ガスレーザーの吸収率 A はレーザー光の波長について実測した PPS の吸収係数 8360 m^{-1} から[19]、熱伝達係数 h は加瀬・松尾らの実験式[38]により算出した。また結晶化に伴うエンタルピー変化量 ΔH_c は、結晶化誘導時間 t_0 と一次元不均一核生成を仮定した式 11 に示す結晶化速度式[30]と、DSC 測定によって求めた延伸繊維の融解熱、および完全結晶の融解エンタルピー

$\Delta H_c = 146.2 \text{ kJ/kg}$ [39]から算出した.

$$X_c(x) = [1 - \exp\{-K_c(t - t_0)\}] X_\infty \quad (11)$$

算出した繊維温度プロフィールを Fig. 2 に示す. 下軸の 0 ms がネック変形点であり, 破線で示した範囲に炭酸ガスレーザーを照射した. また, 上軸にネック変形点からの各経過時間に対応した距離を示す. 繊維温度は, 炭酸ガスレーザーの照射により上昇し, 塑性変形に伴う発熱によりネック変形点で急激に上昇する. ネック変形直前・直後の繊維温度はそれぞれ 90°C および 130°C, 最高温度は 192°C と推定された. ネック変形直前での繊維温度は, ほぼ PPS のガラス転移温度と一致している.

3.2 広角 X 線回折 (WAXD) 像

Fig. 3 に広角 X 線回折像を示す. 図に示した数値はネック変形点からの経過時間であり, 『drawn』は延伸後の繊維を意味する. ネック変形前にはほぼ非晶ハローのみしか観察されない. 一方ネック変形後では, ネック延伸後 0.17 ms 経過した時点で赤道方向に回折ピークが現れはじめ, その後は非晶ハロー強度は低下し, 結晶回折強度は増加していく. Fig. 4 に回折強度プロフィールを示す. 子午線方向に対する非晶ハローはネック変形に伴ってほぼ消失する. また経過時間 0.3 ms 以降, 非晶ハローピークより高角度側の赤道方向に結晶回折ピークが現れ, 時間経過に伴って強くなっていく. この回折は, 経過時間 2 ms 程度までは単一ピークであるが, それ以降では 2 つに分離していく. このことは, ネック変形直後に形成される結晶は擬六方晶であり, その後の時間経過に伴ってエネルギー的に安定な斜方晶に転移していくことを意味する.

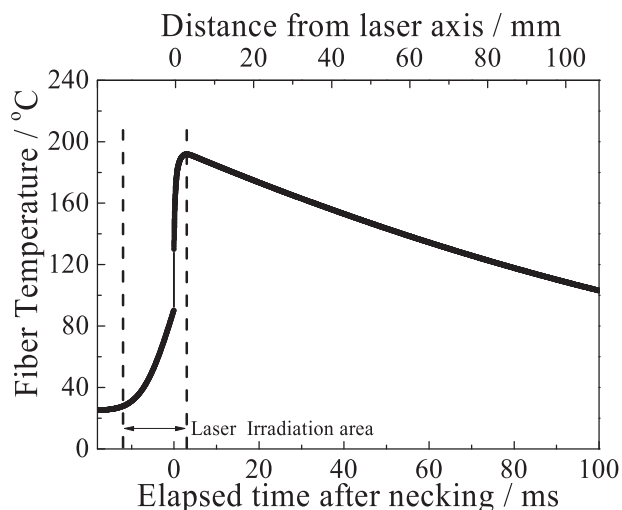


Fig. 2 Estimated fiber temperature profile.

擬六方晶が形成されるのは繊維温度が上昇していく時間帯であり, 擬六方晶が斜方晶に転移するのは繊維温度が低下していく時間帯に相当する.

赤道方向の積分強度比から求めた結晶化度インデックスを Fig. 5 に示す. 後述する様に, 本研究で得られた結晶は, 配向度がいずれも 0.9 を超えている. したがって, この方法で求めた結晶化度インデックスで, 結晶化度の相対的变化を評価できる. 結晶化度インデックスはネック変形後 0.8 ms までの時間帯で急激に増加し, いったん飽和傾向を示した後, 8 ms 以降で再び増加している. 前者の時間帯について, 式 11 を当てはめ, 結晶化度インデックス X_c の時間変化から配向結晶化速度 K_c を見積もった結果, $t_0 = 0.02 \text{ ms}$, $K_c = 3.0 \text{ ms}^{-1}$ が得られた. これらの値について求めた計算曲線は, 実験結果とよく一致している.

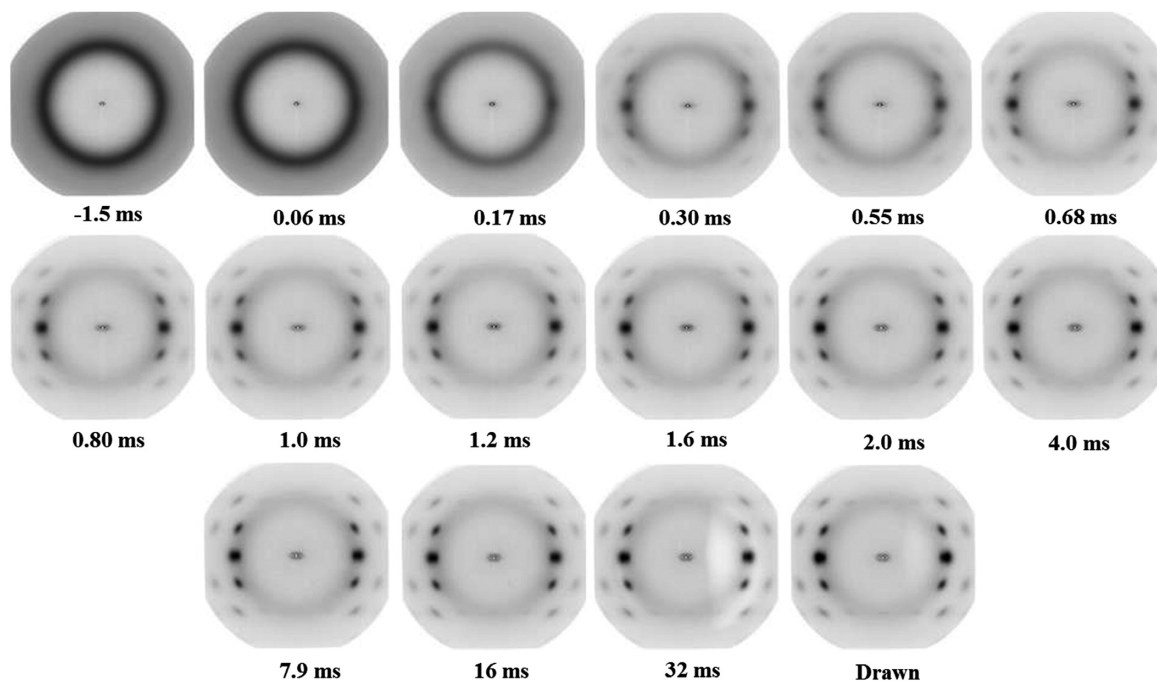


Fig. 3 WAXD images taken at various elapsed times after necking. The elapsed times are noted under each image.

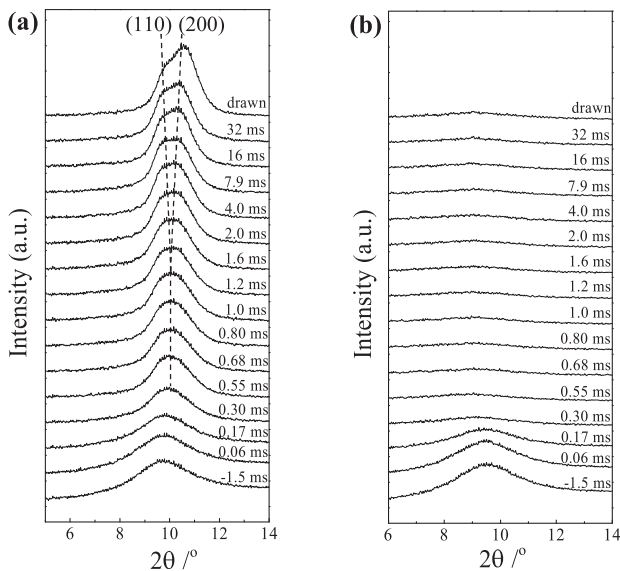


Fig. 4 WAXD intensity profiles along the equatorial (a) and meridional (b) directions. Elapsed times after necking are noted in the figures.

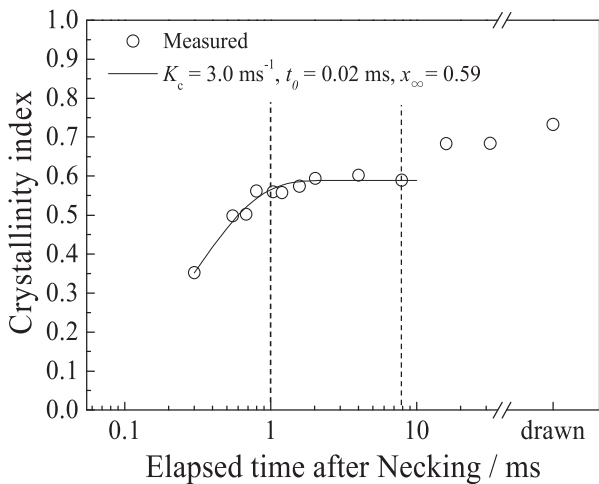


Fig. 5 Crystallinity index calculated for the equatorial profiles of WAXD pattern. The Avrami-type curve with noted parameters is also shown.

ただし得られた t_0 の値は結晶化インデックスがほぼ飽和する 0.8 ms はもちろん、測定的时间分解能 0.25 ms よりも明瞭に短い。したがって本実験結果からは、PPS の配向結晶化において、結晶化の誘導時間はほとんど存在しないと見なせる。

赤道方向の回折強度プロファイルから得られた各結晶の面間隔を Fig. 6 に示す。経過時間 2 ms までは 1 つのピークで実測値とよくフィッティングできたが、8 ms 以降は 2 つのピークに分離した。経過時間 1 ms までは時間の経過に伴って面間隔が減少し、8 ms 以降で再度減少する。前者は繊維温度が上昇している時間帯、後者は低下している時間帯に相当する。経過時間 32 ms 以降の面間隔変化から求めたみかけの線膨張率は、(110) 面が $3 \times 10^{-5}/K$ 、(200) 面は $5 \times 10^{-5}/K$ だった。したがって、前者の時間帯での面間隔減少は結晶化の進行に伴う秩序性の向上に対応すると考えられ、後者は熱収縮に伴う面間隔の減少として説

明できる。

結晶配向度を Fig. 7 に示す。得られた結晶配向度に面による差はほとんど見られず、いずれも延伸後徐々に増加し、8 ms ほどで 0.95 程度に飽和する。1 ms まででは、結晶化度インデックスの増加や面間隔の減少が同時進行することから、より配向度の高い結晶が形成されている可能性もあるが、1 ms 以降でも増加し続けることから、少なくとも 1 ms 以降では、形成された微結晶の回転もしくは再構成を伴う。この微結晶の回転・再構成は、非晶部にある緊張タイ分子鎖に作用する応力によって引き起こされ、結果としてタイ分子鎖の緩和および印可応力の均等化をもたらすと考えられる。このタイ分子の緩和を経ることで分子鎖の可動性が増し、擬六方晶から斜方晶への転移が可能になったのではないかと考えている。また、8 ms 以降では、結晶配向度が飽和するのに対して、結晶化度が再び増加する。このことは、擬六方晶から斜方晶への転移に際して、二次的な結晶化が同時に進行していることを意味する。この時間帯では繊維温度がしだいに低下していることも、二次結晶が成長する原因になった可能性が高い。

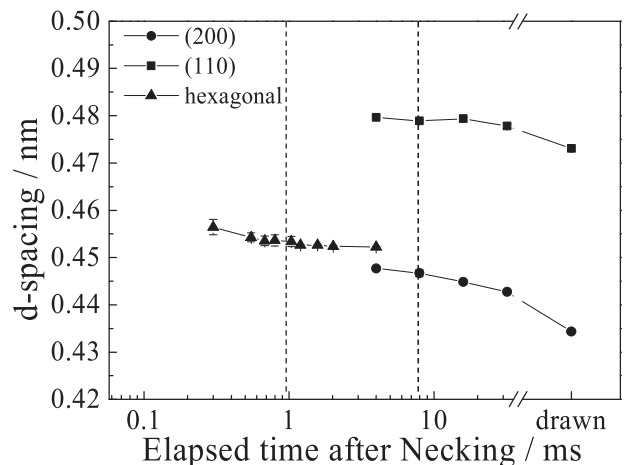


Fig. 6 d-spacing of the equatorial diffractions.

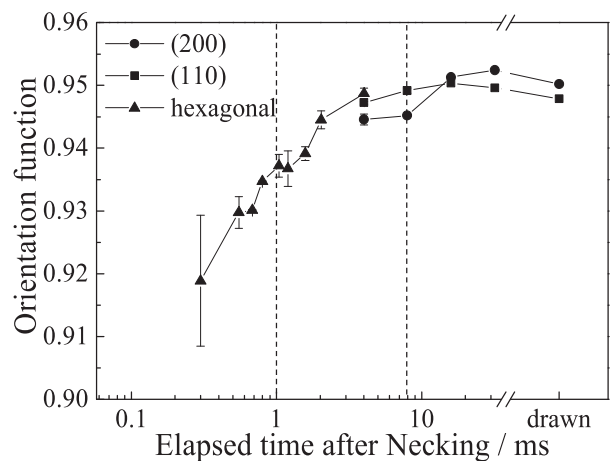


Fig. 7 Crystal orientation factors obtained for (200) and (110) diffractions.

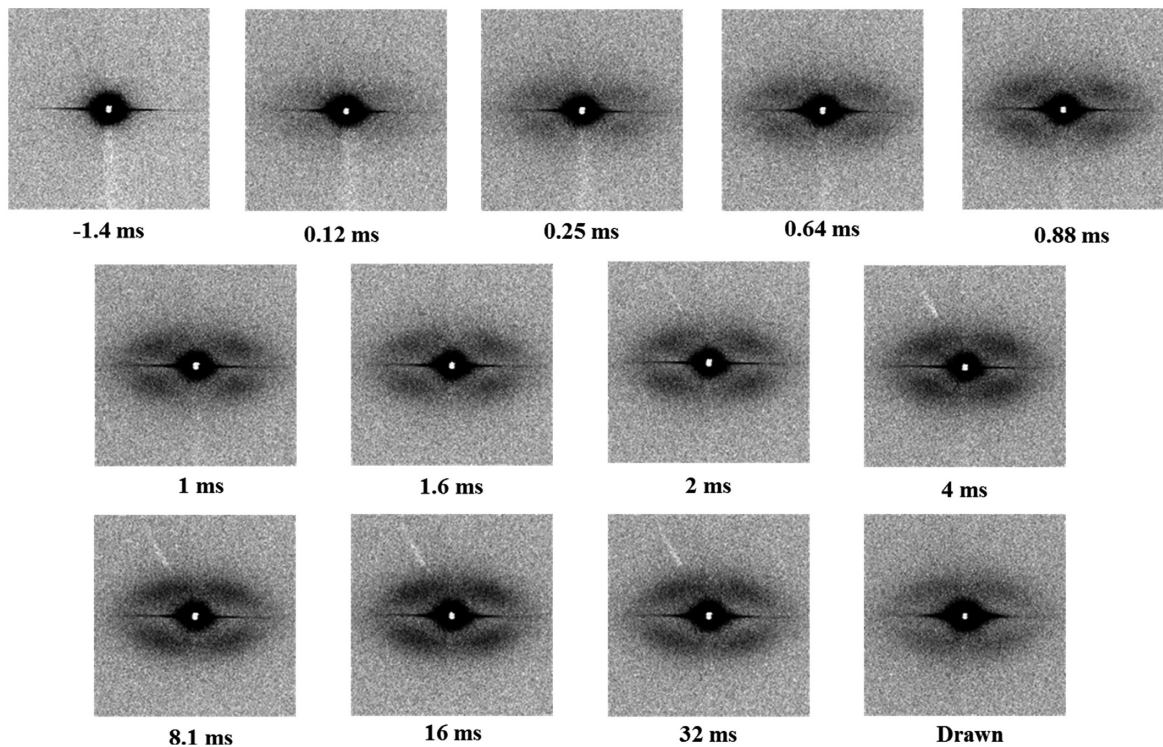


Fig. 8 SAXS images taken at various elapsed times after necking. The elapsed times are noted under each image.

3.3 小角 X 線散乱 (SAXS) 像

Fig. 8 に小角 X 線回折像を示す。経過時間 1 ms 以下で 4 点像が現れ、一方 8 ms 以降では子午線上の散乱が強くなって 4 点像からストリーク状に変化していく。8 ms 以降での散乱像の変化は上記の二次結晶化と対応するはずである。すなわち子午線方向への散乱強度が増していることは、微結晶がよりラメラ状に配列したことを意味しており、二次結晶化に際して、隣り合うマイクロフィブリル間で微結晶が成長もしくは新たに形成されている可能性を示唆する。

子午線方向に対する散乱強度プロファイルを求め、そのピーク位置から計算した長周期を Fig. 9 に示す。長周期はネック変形後 1 ms 以内で急激に減少し、4-8 ms にかけてさらに減少した。前者は擬六方晶が形成される時間帯、後者の時間帯は擬六方晶から斜方晶への転移が始まり、上記の二次結晶化が観察され始める時間帯に対応している。

3.4 PPS の繊維構造形成

Table 1 に本実験と同様の手法で得られた配向結晶化速度と結晶誘導時間をまとめた。PPS の場合、延伸後数ミリ秒で形成されるのは準安定な擬六方晶であり、その後数十～数百ミリ秒の時間をかけて安定な斜方晶に転移する。延伸後まず準安定な相 (smectic 相) が形成され、数十～数百ミリ秒の時間をかけて安定結晶 (α 型) に転移していく点では、Nylon6 も PPS と同様である。ただし Nylon6 の場合は、延伸前から smectic 相が存在している。PPS 同様、準安定相の形成に際して誘導時間はほとんど観察されず、

準安定相が形成される速度は PPS よりさらに遅い。

PET, PEN および iPP では明瞭な結晶化誘導時間が観察される。ただし、PEN については高延伸応力で延伸した際に形成される結晶化誘導時間が短い α 晶と、低延伸応

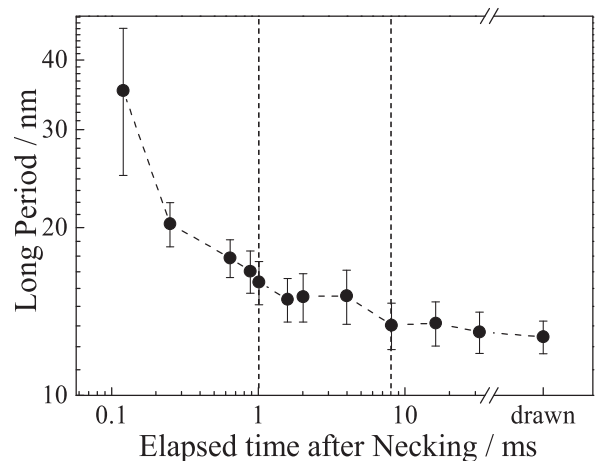


Fig. 9 Long period calculated by SAXS profiles.

Table 1 Crystallization rate and induction time.

Sample	K_C / ms^{-1}	t_0 / ms	Stability of formed phase	Ref.
PPS	3.0	0	Metastable	This Work
PET	1.4	0.6	Stable	[30]
PEN	0.7 - 2.2	0.5 - 4.0	Stable	[32]
PVA	3.9	-	Stable	[35]
iPP	2.6	0.4	Stable	[36]
Nylon6	2.7	-	Metastable	[37]

力で延伸した際に形成される結晶化誘導時間の長いβ晶がある。いずれのポリマーについても、結晶化誘導時間の間に準安定相、すなわちPETとPENではsmectic相、iPPではメソフェーズ相が観察されている。すなわち、PPSの準安定相形成速度と比較した場合、準安定相が形成される速度は遙かに速いが、安定な結晶が形成される速度はいずれも遅い。

さらに、延伸前から結晶化しているPVAと比べると、PPSの配向結晶化速度は遅い。PPSでは準安定相である擬六方晶が成長してから斜方晶に転移していくのに対し、PVAでは上記のポリマーで見られるような準安定相を経ずに、配向非晶から安定結晶である単斜晶に成長するためだろう。

以上で述べたPPSや他のポリマーの配向結晶化挙動は、外部から温度や歪速度を設定したものではなく、あくまでも各ポリマーについて安定してネック延伸できる条件での測定結果であり、ガラス転移温度や降伏応力などの影響も受けている。したがって、単なる結晶化速度としてではなく、繊維・フィルムの延伸工程等、配向結晶化を伴う実際の成形加工プロセスでの構造形成速度として扱うことが好ましい。

4. 結 論

本実験では、レーザー延伸過程におけるPPSの繊維構造形成を、SPring-8のシンクロトロン放射光を使用した時間分解能0.25msのその場測定によって解析した。ネック延伸後の配向結晶化速度、結晶配向度、長周期構造について調べた結果、ネック延伸から1ms以内に擬六方結晶と長周期構造が形成され、結晶配向度は8ms付近まで増加し続けた。擬六方晶の結晶化に際して誘導時間は観察されず、結晶化速度は 3.0ms^{-1} 程度だった。ネック延伸から8ms以上経過し、繊維温度がしだいに低下していく時間帯では、擬六方晶から斜方晶への結晶転移と並行して、結晶化度の再増加と長周期の再減少を伴う二次的な結晶化が進行した。

謝 辞

本研究はJSPS科研費23550240の助成を受け、SPring-8大型放射光施設で行った実験[課題番号：2012A1170]の結果をまとめたものです。実験に際してお世話になったビームライン担当者の太田昇氏に感謝致します。

参考文献

1. S. Hayashi, *Sen'i Gakkaishi*, **47**, P.316 (1991).
2. T. Fujiyama, *Sen'i Gakkaishi*, **66**, P-181 (2010).
3. B. J. Tabor, E. P. Magre, and J. Boon : *Eur. Polym. J.*, **7**, 1127 (1971).
4. P. Huo, and P. Cebe, *Colloid Polymer Science*, **270**, 840 (1992).
5. P. L. Carr, and I. M. Ward, *Polymer*, **28**, 2070 (1987).
6. S. S. Song, J. L. White, and M. Cakmak, *Intern. Polymer Processing*, **4**, 96 (1989).
7. T. Kikutani, K. Wakayama, M. Sato, and A. Takaku, *Sen'i Gakkaishi*, **48**, 549 (1992).
8. Y. Ohkoshi, A. Konda, H. Takahashi and Y. Shimizu, *Sen'i Gakkaishi*, **50**, 156 (1994).
9. A. Suzuki, T. Kohno, and T. Kunugi, *Journal of Polymer Science : PartB : Polymer Physics*, **36**, 1731 (1998).
10. A. Suzuki, and T. Kohno, *Journal of Applied Polymer Science*, **75**, 1569 (2000).
11. S. Houis, M. Schmid, and J. Lubben, *Journal of Applied Polymer Science*, **106**, 1757 (2007).
12. P. Gulgunje, G. Bhat, and J. Spruiell, *Journal of Applied Polymer Science*, **122**, 3110 (2011).
13. P. Gulgunje, G. Bhat, and J. Spruiell, *Journal of Applied Polymer Science*, **125**, 1890 (2012).
14. P. Gulgunje, G. Bhat, and J. Spruiell, *Journal of Applied Polymer Science*, **125**, 1693 (2012) Part 3.
15. E. Perret, F. A. Reifler, R. Hufenus, O. Bunk, and M. Heuberger, *Macromolecules*, **46**, 440 (2013).
16. T. Kikutani, Y. Kawahara, T. Matsui, A. Takaku, and J. Shimizu, *Seikei-Kakou*, **1**, 333 (1989).
17. J. M. Samon, J. M. Schultz, J. Wu, B. Hsiao, F. Yeh, and R. Kolb, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **37**, 1277 (1999).
18. W. Okumura, T. Kanegae, Y. Ohkoshi, Y. Gotho, and M. Nagura, *Intern. Polymer Processing*, **18**, 1 (2003).
19. W. Okumura, T. Yamaguchi, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, and M. Nagura, *Intern. Polymer Processing*, **17**, 124 (2002).
20. H. Haberkorn, K. Hahn, H. Breuer, H. D. Dorrer, and P. Matthies, *Journal of Applied Polymer Science*, **47**, 1551 (1993).
21. R. Kolb, S. Seifert, N. Stribeck, and H. G. Zachmann, *Polymer*, **41**, 2931 (2000).
22. D. J. Blundell, D. H. MacKerron, W. Fuller, A. Mahendrasingam, C. Martin, R. J. Oldman, R. J. Rule, and C. Riekel, *Polymer*, **37**, 3303 (1996).
23. A. Mahendrasingam, C. Martin, W. Fuller, D. J. Blundell, R. J. Oldman, J. L. Harvie, D. H. MacKerron, C. Riekel, and P. Engstrom, *Polymer*, **40**, 5553 (1999).
24. A. Mahendrasingam, C. Martin, W. Fuller, D. J. Blundell, R. J. Oldman, D. H. MacKerron, J. L. Harvie, and C. Riekel, *Polymer*, **41**, 1217 (2000).
25. D. J. Blundell, A. Mahendrasingam, C. Martin, W Fuller, D. H. MacKerron, J. L. Harvie, R. J. Oldman, and C. Riekel, *Polymer*, **41**, 7793 (2000).
26. A. Mahendrasingam, D. J. Blundell, C. Martin, W. Fuller,

- D. H. MacKerron, J. L. Harvie, R. J. Oldman, and C. Riekel, *Polymer*, **41**, 7803 (2000).
27. A. Mahendrasingam, D. J. Blundell, A. K. Wright, V. Urban, T. Narayanan, and W. Fuller, *Polymer*, **44**, 5915 (2003).
28. T. Yamaguchi, K. H. Kim, T. Murata, M. Koide, S. Hitoosa, H. Urakawa, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, M. Kotera, and K. Kajiwara, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **46**, 2126 (2008).
29. K. H. Kim, T. Yamaguchi, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, H. Urakawa, M. Kotera, and T. Kikutani, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **47**, 1653 (2009).
30. K. H. Kim, T. Murata, Y. A. Kang, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, and H. Urakawa, *Macromolecules*, **44**, 7378 (2011).
31. K. H. Kim, Y. Kang, T. Murata, S. Ikehata, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, M. Koide, H. Urakawa, and M. Kotera, *Polymer*, **49**, 5705 (2008).
32. K. H. Kim, R. Aida, Y. A. Kang, T. Ikaga, Y. Ohkoshi, I. Wataoka, and H. Urakawa, *Polymer*, **53**, 4272 (2012).
33. K. H. Kim, Y. A. Kang, A. Yokoyama, T. Ikaga, Y. Ohkoshi, I. Wataoka, and H. Urakawa, *Polymer Journal*, **44**, 1030 (2012).
34. Y. A. Kang, K. H. Kim, S. Ikehata, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, M. Koide, and H. Urakawa, *Polymer journal*, **42**, 657 (2010).
35. 池畠総一郎ほか, 第17回繊維連合研究発表会講演予稿集, 128, 2008.
36. Y. A. Kang, K. H. Kim, S. Ikehata, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, and H. Urakawa, *Polymer*, **52**, 2044 (2011).
37. 金慶孝ほか, 第22回プラスチック成形加工学会年次大会予稿集, 211, 2011.
38. S. Kase, and T. Matsuo, *Journal of Polymer Science Part A : General Papers*, **3**, 2541, (1965).
39. E. Memura, M. Cakmak and J. L. White, *Intern. Polymer Processing*, **3**, 79, (1988).