超高分子量ポリエチレンの溶融延伸：分子量効果

東京理科大学理学部応用化学科 東海林美雪・澤井大輔・金元哲夫
ロンシール工業株式会社 大浜俊生

Melt-Drawing of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene: Effect of Molecular Weight

Miyuki Syouji^{*1}, Daisuke Sawai^{*1}, Tetsuo Kanamoto^{*1}, and Toshio Ohama^{*2}

^{*1}Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan

^{*2}Lonseal Industry Co. Ltd., Higashi-Nakanuki-machi, Tsuchiura, Ibaragi 300-0006, Japan

Abstract: Melt-crystallized films of three kinds of ultrahigh molecular weight polyethylenes (UHMW-PE's) having M_v 's of $1.0\text{--}6.0 \times 10^6$ were tensile-drawn in the temperature range of $T_d = 140\text{--}160^\circ\text{C}$, slightly above their static melting temperatures ($133\text{--}135^\circ\text{C}$). The effects of M_v on the melt-draw behavior and the tensile properties of the resultant drawn products were studied. The deformation of the entanglement networks in molten UHMW-PE, which occurred during the melt-drawing, induced the chain extension, orientation and crystallization depending on the drawing variables. For a given M_v , the ductility increased with increasing the T_d , reaching a maximum at a specific T_d , which increased with the sample M_v . At yet higher T_d 's, the ductility decreased rapidly with the T_d . The optimum T_d , as defined by the T_d where the highest tensile properties were achieved, increased with M_v from 140°C for the lowest M_v to 155°C for the highest M_v . Although the tensile properties for a given M_v increased with the draw ratio (DR) at a given T_d , those at a given DR decreased with increasing the T_d . As a result of the specific effect for each of these drawing variables on the ductility and tensile properties, the highest tensile modulus of 88 GPa and strength of 1.3 GPa were obtained for the UHMW-PE with the highest M_v . These values are among the highest ever reported for the melt-drawing of UHMW-PE.

(Received 5 July, 2004; Accepted 27 July, 2004)

1. 緒 言

屈曲高分子繊維の高強度・高弾性率化は、繊維形成時あるいは繊維形成後に延伸操作をすることによって、分子鎖を一軸方向に引き伸ばし、配向させ、結晶化させることにより達成される。屈曲高分子の高強度・高弾性率化を目指した高分子の延伸に関する研究は、1970年代初頭から活発に行われ始めた。当時は溶融成形試料の延伸が注目され、各種延伸法が提案されたり、改良されてきた[1-3]。溶融成形物の延伸により達成される力学物性は、その高分子に期待される極限値のせいぜい25%程度であり、さらに優れた力学物性を引き出すための超延伸法の研究が続けられた。

1976年 Pennings ら[4]により、超高分子量ポリエチレン(UHMW-PE)の準希薄溶液を攪拌しながら紡糸する表面成長法が提案され、100 GPaを超える高弾性率繊維が得られた。次いで、UHMW-PEの準希薄溶液を急冷して得られたゲルは高延性を示し、高倍延伸試料は高強度・高弾性率を示すことが Smith, Lemstra ら[5]によって発見され、ゲルの延伸機構が研

究された[6]。Statton[7]、石川ら[8]は、通常分子量のポリエチレン単結晶マットが25~35倍程度に延伸できることを早くから報告していたが、この程度の延伸比は溶融成形ポリエチレン試料でも比較的容易に達成されるので、超延伸という立場からは、彼らの研究はあまり注目されなかった。ところが、UHMW-PEの単結晶マットを、まず固相共押出法[9]により圧縮しながら延伸比6程度に延伸し[10]、次いで引張延伸を行う(二段延伸法)と250~300倍にも延伸することができ、そのような超延伸物は最高220 GPaという引張弾性率を示した[11]。この弾性率は報告されたX線回折で求められた分子鎖方向の結晶弾性率、235 GPa[12]にかなり近い値である。この単結晶マットの二段延伸法は他の高分子にも適用され、超高分子量ポリプロピレン[13]、ポリアクリロニトリル[14]、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)[15]では、ゲル延伸[16-18]と同様に、ほぼ結晶弾性率に近いヤング率を示す超延伸物を作製することに成功している。

しかし、単結晶マットやゲルを作製するには多量の溶媒や長時間を要し、かつ、溶媒の引火性、大気中放出の防止への

配慮など、工業的プロセスとしての問題がある。そこで重合条件を制御することにより、絡み合いの少ない高分子を合成し、この重合したままの粉末 (reactor powder) を融点以下で圧縮成形し、得られたパウダーフィルムに二段延伸法を適用する方法が提案された[19-21]。

UHMW-PE の溶融結晶化フィルムは、分子鎖 1 本あたりの分子鎖絡み合いが多いので固相状態での延性は極めて低く、融点直下でも延伸比 10 以上に延伸することはできない。ところが UHMW-PE を融解させると極めて高い溶融粘度を示すので、静的融解温度以上での溶融状態からの引張延伸が可能である[22]。この理由は、分子鎖絡み合いにより形成されるネットワークが応力の伝達を担い、溶融延伸過程で配向結晶化が進行するためと考えられている[23]。以前、我々は、このような UHMW-PE の溶融延伸試料はシシケバブ構造を示し[23, 24]、引張弾性 50 GPa、破断強度 0.9 GPa 程度を有する延伸物が得られることを報告した[25]。

本研究では、分子量の異なる 3 種の市販の UHMW-PE (粘度平均分子量 $M_v = 1.0 \sim 6.0 \times 10^6$) を試料として用い、分子量と延伸条件 (延伸温度、延伸速度) が溶融延伸挙動に与える影響を調べると共に、これらが得られた溶融延伸物の力学物性に与える影響を検討した。

2. 実験

試料として用いた分子量の異なる 3 種の UHMW-PE は、三井化学工業株式会社製 Hizex Million 145M, 340M および 630M であった。これら試料の粘度平均分子量(M_v)は、それぞれ 1.0, 3.3, 6.0×10^6 である。以後、これらの試料を 145M, 340M, 630M と表すことにする。

溶融結晶化 (MGC) フィルムの作製には、酸化防止剤として 0.5 wt% の RA1076 [3- (3, 5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy)phenyl propanate] を含む UHMW-PE reactor powder を融点(140-141.5 °C)以上の 180 °C、2.5 MPa で 5 分間圧縮成形し、室温まで徐冷して、厚さ約 0.2 mm の MGC フィルムを得た。これら MGC フィルムの浮沈法で求めた密度より計算した結晶化度、加熱速度 3 °C/min で測定した DSC 融解ピーク温度 (T_p)、融解が終了する温度 (T_{end}) を Table 1 に纏めて示した。

試料の延伸は、フィルムを短冊状 (5-30×2×0.2 mm) に切り出し、引張試験機 (オリエンテック社製 HTM-100) を用いて空気恒温槽中で 120-160 °C の一定温度、初期歪速度 ($\dot{\gamma}$) 1-50/min に対応する一定クロスヘッド速度で引張延伸した。以後、引張速度を表すのに、初期歪速度で表すことにする。また、

Fig.1 Nominal stress/strain curves for the tensile drawing of a 630M film at the indicated temperatures. The curves were recorded at a constant crosshead speed corresponding to an initial strain rate of 5 /min.

空気恒温槽の温度が所定温度に達してから、さらに 5 分間放置し、試料温度が所定温度に達してから延伸を開始した。延伸比 (DR) は延伸前に試料に記したインクマークの変位により見積もった。

広角 X 線回折 (WAXD) 写真は、理学電機株式会社製 RAD-III A 型 X 線発生装置を用い、グラファイト結晶で単色化した Cu-K α 線 ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) を試料表面に対して垂直に入射して記録した。

試料の融解挙動、融点および融解熱は、セイコー電子工業株式会社製 DSC-10 型示差走査型熱量計を用い、昇温速度 3 °C/min で測定した。融点は融解のピーク温度として評価し、融点および融解熱は $\ln$ を用いて補正した。また、熱伝導を良くするため、試料パン中に少量のシリコンオイルを塗布して測定した。

試料の引張特性は、オリエンテック社製 RTM-100 引張試験機を用い、室温 ($24 \pm 1 \text{ °C}$) で測定した引張弾性率は、初期歪速度 $1.0 \times 10^{-3} /s$ で測定した応力/歪曲線の初期勾配 (歪 0.1 %以下) より算出した。引張破断強度は、初期歪速度 $1.0 \times 10^{-2} /s$ で測定した応力/歪曲線より求めた。また、試料の断面積は、試料密度を 1.0 g/cm^3 と仮定し、試料の質量と長さから求めた。

3. 結果及び考察

3.1 溶融延伸挙動

UHMW-PE の延伸挙動は、延伸条件 (温度、延伸速度) によって著しい影響を受ける[23-25]ので、まず延伸温度が延伸挙動に与える効果を検討した。図 1 は、最も分子量が大きい 630M 試料の MGC フィルムを延伸温度(T_d)120-160 °C、初期歪み速度 $\dot{\gamma} = 5 /min$ に対応する一定のクロスヘッド速度で延伸したときの応力/歪曲線である。 $T_d = 120 \text{ °C}$ では試料は結晶

Table 1 Characterization of the melt-crystallized crystal films of UHMW-PE's with different M_v 's.

Samples	$M_v/10^6$	$\chi_c / \%$	$T_p / \text{°C}^{\text{a)}}$	$T_{end} / \text{°C}^{\text{b)}}$
145M	1.0	55	133.1	135.6
340M	3.3	53	134.2	136.4
630M	6.0	52	134.9	137.8

a) DSC melting peak temperature.

b) The highest temperature end of an DSC melting peak.

状態であり、延伸応力は歪みと共に急速に上昇し、歪 5 程度（延伸比、DR = 6 に対応）で破断に至っている。この事実は、Smith ら[6]によって議論されたように、UHMW-PE の MGC 試料をこの程度の低い温度で延伸した場合、延伸過程で絡み合いはほとんど解きほぐされないことを暗示している。

Fig.2 Nominal stress/strain curves for the tensile drawing of a 630M film at 155 °C. The curves were recorded at constant crosshead speeds corresponding to an initial strain rate ($\dot{\gamma}$) of 1-20 /min.

$T_d = 140, 150$ °C では、MGC 試料が完全に融解してから延伸を開始しているにもかかわらず、延伸応力は歪の増大と共に急速に上昇し、比較的小さな歪で破断している。この事実は、 $T_d = 140, 150$ °C で、初期歪速度 $\dot{\gamma} = 5$ /min に対応する一定のクロスヘッド速度で UHMW-PE 溶融フィルムを延伸した場合、絡み合いによって形成されたネットワークが延伸方向に引き延ばされ、ネットワークを構成するセグメントの配向が誘起され、配向結晶化するために延伸応力が急速に上昇し、低歪で破断するものと解釈される。しかし、延伸温度が $T_d = 140$ °C から $T_d = 150$ °C へ約 10 °C 上昇すると、延伸応力の上昇が幾分緩やかになり、高歪側へ移動し、破断歪は $T_d = 140$ °C では約 7, $T_d = 150$ °C では 16 程度まで上昇している。このことは、延伸温度が高くなる程セグメントの熱運動が激しくなるので、150 °C での延伸過程では絡み合いが幾分解かれることを暗示している。興味あることに $T_d = 155$ °C では見かけの延伸応力が約 1 MPa のほぼ一定値を保ちながら延伸が進行し、歪 77 程度まで延伸が可能である。この様な応力/歪曲線より、この延伸条件（試料の分子量、温度、延伸速度）では、延伸過程で進行する絡み合いの解きほぐしとセグメントの配向結晶化が巧く競合して進行した結果、後で述べるように力学物性の優れた配向物が得られたものと解釈される。延伸温度をさらに 5 °C 上昇させて $T_d = 160$ °C とすると、延伸を始めるとすぐに破断に至り、溶融延伸は不可能であった。このことは、 $T_d = 160$ °C ではセグメントの運動がさらに活発となり、 $\dot{\gamma} = 5$ /min

での延伸では絡み合いが容易に解きほぐされるので[23]、より低い延伸温度においては応力伝達機構として働いた絡み合いの形成するネットワークが、もはや有効なネットワークとして作用しなくなったことを意味している。

Fig.3 Maximum achieved draw ratio vs. draw temperature for the tensile drawing of a 630M film. The draw was made at different crosshead speeds corresponding to initial strain rates ($\dot{\gamma}$) of 1-20 /min.

Fig.4 Maximum achieved draw ratio vs. draw temperature for the tensile drawing of a 145M film. The draw was made at different crosshead speeds corresponding to initial strain rates ($\dot{\gamma}$) of 1-50 /min.

これらの結果は、溶融状態からの延伸の挙動は、セグメントの運動性と関係した絡み合いの移動、あるいは消失速度と密接に関係していることを示している。また、溶融延伸過程での応力伝達機構として作用する有効な絡み合い密度は、絡み合いの移動のし易さとか消失速度と関係しているので、延

伸温度のみならず、試料の分子量、分子量分布、延伸速度に依存して変化するであろう。従って、以下では延伸速度が溶融延伸挙動に与える影響を検討した。

図2は、630M 試料の MGC フィルムを $T_d = 155^\circ\text{C}$ で延伸した場合に、延伸速度が応力/歪曲線に与える効果を示している。延伸は一定クロスヘッド速度で行ったので、延伸速度は対応する初期歪速度 $\dot{\gamma}$ で表した。延伸速度が速い程、応力伝達機構として有効に働く絡み合いの密度が大きくなるので[23]、より低歪で配向結晶化が誘起され、延伸応力が急速に上昇し、破断に至っている。最大到達延伸比は、歪速度と共に大きくなり、 $\dot{\gamma} = 5 / \text{min}$ で最大の延伸比(DR) = 78(歪 = 77 に対応)まで延伸できた。しかし、延伸速度がさらに大きくなると到達可能な延伸比が減少した。以上述べたごとく、応力/歪み曲線は延伸速度と延伸温度に大きく依存する。

分子量が最も大きい 630M 試料および最も小さな 145M 試料を $\dot{\gamma} = 5\text{--}50 / \text{min}$, $T_d = 130\text{--}160^\circ\text{C}$ で延伸したときの最大到達延伸比と延伸温度の関係をそれぞれ図3 および 4 に示した。一般に、最大到達延伸比は、延伸温度の上昇と共に上昇し、ある温度で最大に達し、その後、急速に低下した。630M 試料においては歪速度に関わらず 155°C で最大延性を示した。ある温度で溶融延伸した試料の力学物性を比較すると、同じ延伸比では延伸速度が速いほど延伸効率が良く、より優れた力学物性を示す。しかし、後で述べるように、630M 試料では $T_d = 155^\circ\text{C}$ において、 $\dot{\gamma} = 5 / \text{min}$ で最大の延性 ($\text{DR}_{\text{max}} = 80$) を示し、かつ最も高い力学物性を得ることができたので、 $T_d = 155^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma} = 5 / \text{min}$ をこの試料の最適延伸条件とした。

分子量が最も小さい 145M の場合、 $\dot{\gamma} = 1 / \text{min}$ では $T_d = 130^\circ\text{C}$ で DR = 10 程度に延伸できたが、 T_d の上昇と共に延性は低下し、 $T_d = 150^\circ\text{C}$ では延伸できなかった。 $\dot{\gamma} \geq 5 / \text{min}$ では、延伸温度の上昇とともに延性は上昇し、 145°C で最大を示した

Fig.5 Optimum draw temperature (■) and the maximum achieved DR (●) vs. M_v for UHMW-PE's. The UHMW-PE of the lowest M_v exhibited the highest ductility (○) at a T_d of 145°C (); nevertheless, the efficiency of draw was significantly lower than at a T_d of 140°C .

後、急速に低下した。この試料の場合、低速延伸では変形が均一に進行しないため、 $\dot{\gamma}$ を $50 / \text{min}$ までを変化させて検討した。図4のように $T_d = 145^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma} = 10\text{--}50 / \text{min}$ で最大 DR 70~80 まで延伸することが可能であった。しかし、 $T_d = 145^\circ\text{C}$ では変形が不均一であり、また延伸物の力学物性も低かった。そこで幾分低い温度、 $T_d = 140^\circ\text{C}$ で得られた延伸物について力学物性を検討した。その結果、 $\dot{\gamma} = 20 / \text{min}$ で高延性を示し、かつ最も高い物性が得られたため、145M の最適延伸条件は $T_d = 140^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma} = 20 / \text{min}$ とした。

145M と 630M 試料の中間の分子量を有する 340M 試料においても、歪速度、延伸温度を変化させ、最大到達延伸比と延伸物の力学物性を比較した。 $T_d = 150^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma} = 1 / \text{min}$ で最大の DR = 70 まで延伸することが可能であったが、この延伸条件では得られた延伸物の力学物性があまり向上しないことがわかった。しかし、次に高延性を示した $T_d = 150^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma} = 5 / \text{min}$ では DR = 60 まで延伸可能であり、最も高い物性を持つ延伸物が得られたので、この試料の最適延伸条件は $T_d = 150^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma} = 5 / \text{min}$ とした。

以上の結果より、UHMW-PE 溶融結晶化試料を溶融延伸した場合の最適延伸温度およびその温度での最大到達延伸比は、試料の分子量の増加とともに上昇することがわかった(図5)。この理由は、以下のように考えられる。分子量が上昇すると、分子鎖 1 本あたりの絡み合い数が増加し、さらに分子鎖が長くなるほど運動が活発な分子末端の数が少なくなるので、溶融延伸過程での絡み合いの解きほぐしが起こりにくくなるであろう。一方、高延伸を達成するためには、溶融延伸過程で適度な分子鎖絡み合いの解きほぐしが必要である。そのため、分子鎖 1 本あたりの絡み合い数が増え、高延伸を可能にするためにはより高い温度が必要になると考えられる。また、図5は、効率の良い延伸により到達可能な最大延伸比も試料の分子量とともに上昇することを示している。

以前報告したように[24,25]、本研究においても UHMW-PE を $T_d = 150\text{--}155^\circ\text{C}$ で溶融延伸すると"shish kebab"構造が発現し、そのような延伸物の DSC 曲線は 130°C あたり (kebab の融解)と $140\text{--}142^\circ\text{C}$ (shish の融解)に2つの融解ピークを示した。しかし、 M_v が最も小さい 145M 試料をその最適延伸温度 $T_d = 140^\circ\text{C}$ で延伸した場合には、明瞭な"shish kebab"構造は観察さ

Fig.6 WAXD patterns of a DR series prepared at 140°C from an MGC film of 145M.

れず、一般に融点以下の T_d で延伸した試料に見られるフィブリル構造に近い形態を示した。延伸物のモルフォロジーに関する議論は本報告の目的ではないのでこれ以上は述べないが、本研究で試料として用いた分子量が異なる 3 種の UHMW-PE 各々の最適延伸温度 $T_d = 140\text{--}155\text{ }^\circ\text{C}$ で得られた延伸物の分子配向性は同じ DR では分子量に関わらずほぼ同じであった (図 6 の広角 X 線回折写真参照)。

3.2 延伸物の力学物性

上で述べたように UHMW-PE の熔融延伸において、ある T_d における最大到達延伸比は延伸速度の影響を受けるけれども、最大延性を示す T_d は試料の分子量によってほぼ定まる (図 3, 4)。与えられた DR における力学物性値の大小で評価した熔融延伸における延伸効率は延伸温度の影響を強く受けるであろうと予想される。図 7 には、用いた 3 種の UHMW-PE の中で中間の分子量を持つ 340M 試料を歪速度 $\dot{\gamma} = 5\text{ /min}$, $T_d = 145\text{--}155\text{ }^\circ\text{C}$ で延伸して得られた延伸物の引張弾性率と DR の関係を示した。均一な延伸物は試料の自然延伸比 (DR = 15~20) 以降にのみ得られたので、低延伸比 (DR < 15) での力学物性の測定は不可能であった。同一 DR で比較した場合、 T_d が低いほど高い弾性率を示すことがわかる。これは、延伸温度が低い程、非晶セグメントの運動性が低く、分子鎖のすべりが抑制され、効率よく分子鎖が引き延ばされるからであろう。しかし、低温での延伸では、分子鎖絡み合いの解きほぐしが進行しにくいので、高倍率に延伸することはできなかった。図 7 において、 $T_d = 150\text{ }^\circ\text{C}$ では延伸効率がかなり高く、かつ最も大きい DR まで延伸できるので、結果としては最大の弾性率が得られている。

図 8 は、分子量が異なる 3 種の UHMW-PE を各試料の最適 T_d で延伸した場合の引張弾性率と DR の関係を示す。一般に、

Fig.7 Tensile modulus vs. draw ratio for the drawing of a 340M film. Draw was made at the indicated temperatures and a constant crosshead speed corresponding to an initial strain rate ($\dot{\gamma}$) of 5 /min.

延伸比と共に弾性率は急速に上昇するが、延伸温度と分子量の影響を反映して 340M 試料の延伸効率は 145M および 630M 試料に比べて幾分低い。また、最も高い引張弾性率は、最も分子量が大きな 630M 試料の最大延伸比で得られ、DR = 85 で 80~88 GPa に達した。

145M 試料を最適 T_d (140 $^\circ\text{C}$) で延伸して作製した延伸物の破断強度の値はばらつきが大きく、DR = 17~35 で 0.2 ~ 0.9 GPa を示し、DR と強度との相関性は見られなかった。さらに DR > 30 では強度が低下する傾向が見られた。これらの原因を検討するために延伸物を偏光顕微鏡で観察した。340M および 630M 試料の延伸物は平行に配列したフィブリル構造を示したが、比較的低い温度 ($T_d = 140\text{ }^\circ\text{C}$) で延伸された 145M の延伸物は不規則な構造 [26] を示し、欠陥が発生したことが伺われた。図 9 に示した様に、340M と 630M 試料を各々の最適 T_d で熔融延伸した場合、延伸物の引張破断強度は低 DR 領域 ($12 \leq \text{DR} \leq 40$) では DR と共に急速に上昇し、DR > 40 では緩やかに上昇した。固相延伸の場合には、同じ DR では分子量が高い試料が高い破断強度を示すことが知られている。しかし、図 9 においては、分子量が異なるにも関わらず同じ DR ではほぼ等しい強度を示している。この理由は、図 7 の延伸物の弾性率に与える T_d の効果で明らかになったように、340M 試料は $T_d = 150\text{ }^\circ\text{C}$ で延伸されたのに対して、それよりも分子量が大きい 630M 試料は幾分高温の $T_d = 155\text{ }^\circ\text{C}$ で延伸されたために延伸効率が低くなり、破断強度に与える分子量効果が現れなかったものと解釈される。

Fig.8 Tensile modulus vs. draw ratio for the three M_v samples drawn at an optimum temperature for each of them.

4. 結 論

粘度平均分子量 $M_v = 1.0\text{--}6.0 \times 10^6$ を有する 3 種の UHMW-PE 試料を熔融成型して得られたフィルムを、それらの静的融解温度 (133~135 $^\circ\text{C}$) より幾分高い温度 ($T_d = 140\text{--}160$

°C)で引張延伸し、分子量が溶融延伸挙動および得られた延伸物の力学物性に与える効果を検討した。

UHMW-PE 試料の引張弾性率は、固相延伸の場合と同様に、溶融延伸においても DR と共に急速に上昇した。また、延伸温度が低い程、弾性率はより急速に上昇した。最も優れた力学物性が得られる最適延伸温度は分子量の増大とともに上昇した。この理由は、分子量の上昇に伴い分子鎖 1 本あたりの絡み合い数が増加するが、高倍率延伸が達成されるためには適度な絡み合いの解きほぐしが進行する必要がある、そのために必要な温度が高くなるためであると推定される。また、分子量の高い 2 種の UHMW-PE を最適延伸温度で延伸した試料の引張破断強度は、ほぼ DR のみの関数であり、分子量効果は観察されなかった。しかし、高分子量試料ほど高倍延伸が可能であったので、最高到達引張弾性率および破断強度は最も分子量の高い 630M 試料で得られ、最大 DR 85 で、それぞれ 88 GPa、および 1.3 GPa に達した。一方、最も分子量の低い 145M 試料では試料内に欠陥が発生し、破断強度の測定値にばらつきが生じた。

Fig.9 Tensile strength vs. draw ratio for the melt-drawing of 340M and 630M films, melt-drawn at an optimum temperature for each of them. The strength was measured at room temperature.

謝 辞

本研究を行うに当たり、科学研究費補助金(15550188)の支援を戴いたことに感謝致します。

文 献

1. A. Ciferri and I. M. Ward, Eds.: *Ultra-High Modulus Polymers*, Applied Science, London, (1979).
2. A. E. Zachariades and R. S. Porter, Eds.: *Strength and Stiffness of Polymers*, Plastic Engineering Series Vol. 4, Marcel Dekker,

New York, (1983).

3. A. E. Zachariades and R. S. Porter, Eds.: *High Modulus Polymers: Approaches to Design and Development*, Marcel Dekker, New York, Basel, (1988).
4. A. Zwiijnenburg and A. J. Pennings, *Colloid & Polym. Sci.*, **255**, 868 (1976).
5. P. Smith and P. J. Lemstra, *Makromol. Chem.*, **180**, 2982 (1979).
6. P. Smith, P. J. Lemstra, and H. C. Booji, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 877 (1981).
7. W. O. Statton, *J. Appl. Phys.*, **38**, 4149 (1967).
8. K. Isikawa, K. Miyasaka, M., Maeda, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **7**, 2029 (1970).
9. P. D. Griswold, A. E. Zachariades, and R. S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 861 (1978).
10. T. Kanamoto, A. Tsuruta, K. Tanaka, M. Takeda, and R. S. Porter, *Polym. J.*, **15**, 327 (1983).
11. T. Kanamoto, A. Tsuruta, K. Tanaka, M. Takeda, and R. S. Porter, *Macromolecules*, **21**, 470 (1988).
12. I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae, *J. Polym. Sci., Part C*, **15**, 75 (1966).
13. T. Kanamoto, A. Tsuruta, K. Tanaka, and M. Takeda, *Polym. J.*, **16**, 75 (1984).
14. D. Sawai, T. Kameda, T. Kanamoto, M. Ito, H. Yamazaki, and K. Hisatani, *Macromolecules*, **32**, 5622 (1999).
15. T. Kanamoto and O. Ohtsu, *Polym. J.*, **20**, 179 (1988).
16. P. Smith and P. J. Lemstra, *Colloid & Polym. Sci.*, **259**, 1070 (1981).
17. M. Matsuo, C. Sawatari, T. Nakano, *Polym. J.*, **18**, 759 (1986).
18. M. Matsuo and C. Sawatari, *Macromolecules*, **19**, 2036 (1986).
19. G. T. Pawlikowsky, D. J. Mitchell, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1865 (1988).
20. T. Kanamoto, T. Ohama, K. Tanaka, M. Takeda, and R. S. Porter, *Polymer*, **28**, 1617 (1987).
21. O. Ohtsu, S. Yoshida, T. Kanamoto, and R. S. Porter, 14th Annual Meeting of Polymer Processing Society, Yokohama, June 8-12, 1998, Preprint, P-586.
22. A. Kaito, K. Nakayama, and H. Kanetsuna, *Polym. J.*, **14**, 757 (1982).
23. H. Uehara, M. Nakae, T. Kanamoto, A. E. Zachariades, and R. S. Porter, *Macromolecules*, **32**, 2761 (1999).
24. M. Nakae, H. Uehara, T. Kanamoto, T. Ohama, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **37**, 1921 (1999).
25. M. Nakae, H. Uehara, T. Kanamoto, A. E. Zachariades, and R. S. Porter, *Macromolecules*, **33**, 2632 (2000).
26. 遠田 順, 澤井大輔, 金元哲夫, 伊藤眞義, *繊維学会誌*, **58**, 262 (2002).