纖維 学 会 誌

昭和 42 年 5 月 第 23 卷 第 5 号 (通巻第 253 号)

報 文

(昭和 41 年 4 月 12 日 受理)

ポリエチレンフィルムの変形挙動

群馬大学工学部 木下 茂武・馬 越 淳

DEFORMATION BEHAVIOR OF POLYETHYLENE FILMS.

By Shigetake Kinoshita and Jyun Magoshi

(Faculty of Engineering, Gunma University, Kiryū City, Gunma Prefecture, Japan)

The deformation of polyethylene films with spherulites was investigated by electron and polarising microscope. A linear polyethylene, Hizex 5000 was dissolved in xylene at above 120°C and films were prepared on a piece of hot glass at 110°C and then cooled slowly to room temperature. (for 2-3 hours). The spherulitic films were drawn with various ratio at 20°C and 60°C. The deformation behaviour of the films at room temperature depends on the crystallization condition.

The results obtained are as follows.,

- 1) No deformation of spherulites was observed by polarising microscope in the range within the elastic limits at 20°C and 60°C.
- 2) In the range where the strain is proportional to stress, the deformation of spherulites starts from the center at both temperature.
- 3) In the high stretching the extinction ring was observed in the necking part. This indicates that the crystal lamellae remains without unfolding.
- 4) When cross nicol is set in the direction of 45° to the drawing direction, the angle between the cross extinction lines observed in necking part becomes smaller than 90°.
- 5) In lower stretching the extension of spherulite is of affine deformation.

(Received April 12, 1966)

1. 緒 言

一般に結晶性高分子を溶融あるいは溶液状態から冷却するとき、結晶化の過程で球晶の発生することが知られている^{1,2,9}。そのために成形品⁴、フィルム⁹や未延伸繊維¹⁶などに多くの球晶が認められる。そしてその成形品、フィルムや未延伸繊維などの破壊現象や延伸時の挙動¹⁷やそのほかの力学的性質^{18,19,20}が球晶の構造や形態にどのように関係があるかについて、多くの報文があるが^{5,6,7,8,10,11,12,13}、まだ不明瞭な問題が未解決のままである。

われわれは先にポリプロピレンの球晶フィルムの変形

挙動と温度依存性について報告した⁹。球晶の変形機構には多くの因子が関係し、たとえば、球晶の変形条件(変形温度、速度、様式など)、球晶の生長機構(冷却速度、熱処理温度など)および高分子の構造と物性などが寄与している^{10,9,11}。ポリエチレン球晶の変形挙動については Keller が球晶変形の様子と変形した球晶の各部分の X 線回折について報告している¹⁴。われわれはポリエチレン球晶フィルムの荷重-伸長曲線に対応して、球晶の変形を偏光顕微鏡、X 線回折、電子顕微鏡を用いて観察した。特に球晶一個の変形挙動について、定性的な知見が得られたので報告する。

2. 試料作製

ポリエチレン (三井化学, ハイゼックス 5000S) をシリコンオイル熱浴中で 100°C にあたためておいたガラス

Fig. 1. Undrawn spherulitic film of polyethylene. Crossed nicols. ($\times 100$)

Fig. 2. Electron micrograph of undrawn spherulitic film of polyethylene. ($\times 5000$)

Fig. 3. Undrawn crystalline film of polyethylene. Crossed nicols. ($\times 100$)

Fig. 4. Electron micrograph of undrawn crystalline film of polyethylene. ($\times 5000$)

板上に流し、キシレンを徐々に蒸発させながら、 135°C まで温度をあげて、数時間放置後、常温まで徐冷ないし急冷した。徐冷したフィルムは球晶だけでできているフィルムであり、その偏光顕微鏡写真を Fig. 1 に示す。

(以後球晶フィルムと呼ぶ)。Fig. 2 は球晶フィルムの電子顕微鏡写真でラメラのねじれが観察される。急冷したフィルムの偏光顕微鏡写真を Fig. 3 に示す。この場合は球晶が観察されずに白く光っている微結晶が認められた (以後微結晶フィルムと呼ぶ)。偏光顕微鏡では球晶が認められなかったが、Fig. 4 に示す電子顕微鏡写真ではまいる球晶核のようなものが観察された。

3. 実験方法

偏光顕微鏡直交ニコル間に延伸、加熱ができる炉をとりつけて、各延伸比、各温度における写真撮影を行なった。荷重-伸長測定は別のテンシロン II 型に恒温槽をとりつけて、同じ延伸比、同じ温度で実験を行なった。実験試料の寸法は幅 0.5 cm、長さ 1.5 cm であり、伸長速度は 3 mm/min とした。測定温度は 20°C と 60°C である。

Fig. 5. Load-extension curves for polyethylene films at 20°C and 60°C .

Fig. 6. Diagrams illustrating the observed stages of deformation of spherulite on Load-Extension curves.

球晶フィルムの比重は 20°C で水・メタノール系で測定し 0.963 である。ポリエチレンの結晶の密度 1.00 で非晶部の密度 0.840 として、密度法により求めた結晶化度は 77.9% である¹⁰⁾。球晶の大きさは直径 0.5~0.7 mm, フィルムの厚さは 34.7 μ である。

微結晶フィルムの比重は同じ方法で測定し、0.959 であり、結晶化度は 77.7% である。球晶の大きさは数ミクロンであり、フィルムの厚さは 34.5 μ である。

電子顕微鏡観察はレプリカ二段法で行なつた。

4. 実験結果

4.1 荷重-伸長曲線

球晶フィルムと微結晶フィルムの 20°C と 60°C における荷重-伸長曲線を Fig. 5 に示す。20°C の荷重-伸長曲線において、球晶フィルムは微結晶フィルムにくらべて降伏応力が高く、降伏点以後応力が階段状に減少し、切断伸度は小さい。すなわち球晶フィルムは降伏点をすぎると、われ目の発生にともなつて、その応力が減少し、破壊する。これに対して微結晶フィルムは降伏点以後ネッキングを生じ、応力が歪軸と平行になり、その後われ目が発生して破壊する。したがって切断伸度は球晶フィルムにくらべて大きい。

60°C の荷重-伸長曲線において、球晶フィルムはヤング率、降伏応力が微結晶フィルムよりも大きい。球晶フィルム、微結晶フィルムともに降伏点以後ネッキングをおこして歪軸と平行になり、最後には分子の配列がよくなり、応力が少し増加して切断する。

4.2 球晶変形と荷重-伸長曲線の対比

球晶フィルムを延伸して、球晶変形を弾性限界内、降伏点、切断付近などの各点において、直交ニコルのもとで顕微鏡観察した。Fig. 6 において①~⑤は 20°C の荷重-伸長曲線の観察位置を示す。①は弾性限界内、②は弾性限界をこえ、応力と歪とが比例するが応力を除いても歪が一部残る領域、すなわち比例限界内、③は比例限界をこえた降伏点付近、④は降伏点、⑤は切断付近のそれぞれの観察位置を示す。60°C における観察点⑥は降伏点をこえたネッキング部分である。

まず 20°C において球晶フィルムを延伸すると弾性限界内の①の領域において、フィルム全体では約 4% の伸長率を示すにもかかわらず、球晶自身は顕微鏡観察においてそれほどの変化が認められない。このことはかさなりあつた球晶の境界の伸び、また球晶自身の彎曲が荷重下で平坦になることから生じて、球晶内部にはほとんど伸びがおこらないことを示す。Fig. 7 が弾性限界内の写真である。その写真の黒い十字線が消光十字線であり、黒いリングはラメラのねじれによる消光リングである。

Fig. 7. Deformed spherulite of polyethylene within the elastic limit at 20°C. Draw direction parallel to the transmission direction of polariser. ($\times 100$)

さらに延伸して弾性限界をこえ、比例限界内の②の領域においてはいずれの球晶も球晶の中心部から変形をはじめることが Fig. 8 a. b. に示される。中心部にある核はセグメントの集合状態が周囲のものとは異なる配置で並んだ部分か、あるいは不純物のまわりに生成したものであるから、応力をうければ、その付近が欠陥となつて球晶の中心部がまづ変形する。Fig. 8 a. は延伸方向と直交ニコルが平行の場合である。延伸方向に垂直な消光十字線の幅が太くなっていることから球晶内ラメラは延伸方向にならぶむきに変形していることを示す。また Fig. 8 b. は延伸方向に対し 45° の方向に直交ニコルがある状態で、これによると消光十字線の中心部が少しはなれていることによつて球晶の中心部の変形状態が認められ、その部分には延伸方向に対し 45° の方向をむいた微結晶は存在しないことを意味する。

さらに延伸し比例限界をこえて降伏点付近の③の領域では Fig. 9 a. b. に示すように、中心部から発達した変形が延伸比が増すにつれて、しだいに外部へ拡大し、同時に球晶の境界の隅にもネッキングが生じる。また同心円状の消光リングは延伸方向に長楕円になつている。Fig. 9 a. は延伸方向に対し直交ニコルの幅が Fig. 8 a. にくらべて、太くなっていることから、より球晶は延伸方向に変形している。Fig. 9 b. は延伸方向に対し 45° に直交ニコルがいてある。消光十字線の交角は 90° よりわずかに小さくなっている。これは中心部のネッキングにともなつて、その周辺部分でも球晶内変形がおこっていることを示す。

降伏点の④の領域の球晶変形を Fig. 10 a. b. に示す。この場合はそれぞれの球晶の中心部から生じたネッキングと球晶の境界から内部に進行するネッキングとが延伸軸に対し、垂直方向のネッキング・バンドを形成している。このネッキングバンドがフィルム全体に拡がったとき降伏点に達する。Fig. 10 b. は延伸方向に対し

Fig. 8a. Deformed spherulite of polyethylene within the proportional limit at 20°C. Draw direction parallel to the transmission direction of polariser or analyser. The arrow indicates the direction of the strain. ($\times 100$)

Fig. 8b. Deformed spherulite of polyethylene within the proportional limit at 20°C. Draw direction at 45° to transmission direction of polariser. The arrow indicates the direction of the strain. ($\times 100$)

Fig. 9a. Deformed spherulite of polyethylene near the yield point at 20°C. Draw direction parallel to the transmission direction of polariser or analyser. The arrow indicates the direction of the strain. ($\times 100$)

Fig. 9b. Deformed spherulite of polyethylene near the yield point at 20°C. Draw direction at 45° to transmission direction of polaroids. The arrow indicates the direction of strain. ($\times 100$)

Fig. 10a. Deformed spherulite of polyethylene at the yield point at 20°C. Draw direction parallel to the transmission direction of polariser or analyser. The arrow indicates the direction of the strain.

Fig. 10b. Deformed spherulite of polyethylene in the yield point at 20°C. Draw direction at 45° to transmission direction of polaroids. The arrow indicates the direction of the strain.

45° に直交ニコルがいてある。中心部のネッキング部分には消光リングが延伸方向に長楕円として残っている。なお Fig. 7~Fig. 10 までくらべてみると、消光十字線の交角が延伸がすすにつれて、90° より減少していることが注意される。

さらに延伸比が増すと、球晶の境界や中心部にわれ目が生じ、これが原因となつて破壊をおこす。Fig. 11a. b. は球晶フィルムの破壊前の球晶変形を示す。中心が伸びたネッキング部分には、ほそ長い消光リングが残っている。このとき一個の球晶はネッキング部分により、いく

Fig. 11a. Deformed spherulite of polyethylene before breaking at 20°C. Draw direction at 45° to transmission direction of polaroids. The arrow indicates the direction of the strain. ($\times 50$)

Fig. 11b. Deformed spherulite of polyethylene before breaking at 20°C. Draw direction parallel to the transmission direction of polariser. The arrow indicates the direction of the strain. ($\times 50$)

Fig. 11c. Microphotograph of deformed spherulite of polyethylene before breaking at 20°C. The arrow indicates the direction of the strain. ($\times 50$)

つかの扇形状の未ネッキング領域に分けられる。この扇形の部分の周辺に黒い線が認められるのはネッキングがおこるときに微結晶の配列のみだれにより生ずるものと思われる。この暗黒部分は直交ニコルを回転しても変化しない。扇形状に球晶が残るのはネッキングが延伸方向に対し、およそ 45° 傾いた線分上でおこりやすいことを

示している。このことは Fig. 11c に示した普通顕微鏡写真によつても観察される。

次に 60°C における球晶変形について述べる。弾性限界内では球晶は 20°C の場合と同じく変形が認められず、弾性限界をこえて比例限界内で中心部にネッキングが発生する。さらに延伸して、降伏点近くになれば、境界からもネッキングがおこる。ついで中心部と境界からのネッキングがフィルム全体に伝播したときに、降伏点に到達することも 20°C の場合と同様である。しかし 20°C で、発生したわれ目は 60°C において観察されない。60°C で観測した降伏点以後の⑥の領域を Fig. 13a, b. に示す。この場合でネッキングされた部分にはやはり消光リングが存在する。さらに延伸比を増してフィルム切断時においても明瞭な消光模様が残っている。このネッキングされた部分部分のX線回折図を撮影すると Fig. 12b のように c 軸配向している。(200) の半価幅から求めた配向度は 95% である。消光リングは分子鎖の折りたたみ構造をもっているラメラのねじれによつてあらわれる。したがってネッキングされた部分に消光模様が認

Fig. 12a. Wide-angle X-ray diffraction of undrawn specimen.

Fig. 12b. Wide-angle X-ray diffraction of highly drawn specimen.

Fig. 13a. Deformed spherulite of polyethylene after necking at 60°C. Draw direction at 45° to transmission direction of polaroids. The arrow indicates the direction of the strain. ($\times 100$)

Fig. 13b. Deformed spherulite of polyethylene after necking at 60°C. Draw direction parallel to the transmission direction of polariser or analyser. The arrow indicates the direction of the strain. ($\times 100$)

められることは折りたたみ構造が完全にとぎはぐされていないで、ラメラのねじれが残っていることを意味する。

Fig. 14. Deformation models of spherulite. Draw direction at 45° to transmission direction of polaroids.

Fig. 15a. Electron micrograph of drawn spherulitic film of polyethylene. ($\times 5000$)

Fig. 15b. Electron micrograph of drawn spherulitic film of polyethylene. ($\times 5000$)

Fig. 12 a. に参考のため同じ試料の未延伸フィルムのX線回折写真を示した。

4.3 電子顕微鏡による球晶変形の観察

Fig. 14 は降伏点をこえた場合の球晶変形の模型図である。①～④は電子顕微鏡での球晶フィルムの変形観察点である。Fig. 15 a.～d. はその電子顕微鏡写真で試料は 60°C で延伸後放置したものである。①に相当する部分を Fig. 15a. に示す。この部分においてはラメラの生長方向に対して、ほぼ直角方向に延伸が行なわれ、ラメラのねじれがネッキング後も

周期的に存在し、なおラメラの周縁部は延伸方向にほぼ平行にむいていることが観察される。②に相当する部分は Fig. 15b. に示す。この部分はラメラの生長方向にそって延伸されたもので、ラメラの周縁部が乱れた直線状に交錯していることが観察される。Fig. 15 c. は③の部分に相当し、まだネッキングされていないが、球晶は相当延伸されている。すなわち、ラメラのねじれの周期的軌跡に対して、ラメラの生長方向にそつ

Fig. 15 c. Electron micrograph of drawn spherulitic film in polyethylene. ($\times 5000$)

Fig. 15 d. Electron micrograph of the necking region of drawn spherulitic film in polyethylene. ($\times 5000$)

た周縁が斜交しているのが認められる。④の部分を示した Fig. 15 d. はネッキング部分である。これは Fig. 13 a. のネッキングされる部分で扇形の周縁部で、直交ニコル下での暗黒部に相当し、配列が乱れることがわかる。なお 80°C で延伸した場合には、ネッキングは鋭くおこらず、Fig. 15 e. に示すようにラメラのねじれの間隔は 60°C の場合とくらべて広がっている。またネッキングの周縁部も 80°C の場合には Fig. 15 f. のように 60°C の Fig. 15 d. にくらべて配列の乱れが小さい。なお 60°C で切断付近においても消光模様が残っている。この部分に対応する電子顕微鏡写真を示したのが Fig. 15 g. である。図でわかるようにひきのばされたラメラの周縁部が延伸方向にそって乱れた直線をして残っていることから、ラメラの折りたたみ構造は完全にはときほぐされていないことがわかる。

4・4 球晶変形とクリープ回復

20°C で変形した球晶フィルムの応力を除くと、弾性限界内では変形はもとにもどる。また弾性限界をこえて比例限界内で応力を除去すると、応力下で Fig. 16 a. のように中心部の消光リングが楕円状に変形していたものが Fig. 16 b. のように同心円状に回復する。ただし中心部では消光十字線の交点はいくぶんはなれたまま永久ひずみが残る。さらに延伸してネッキングがフィルム全体に広がったのち、24時間クリープ回復させると、ネキ

Fig. 15 e. Electron micrograph of drawn spherulitic film in polyethylene. ($\times 5000$)

Fig. 15 f. Electron micrograph of the necking region of a drawn spherulitic film in polyethylene. ($\times 5000$)

Fig. 15 g. Electron micrograph of very highly drawn spherulitic film in polyethylene. ($\times 5000$)

The arrow indicates the direction of the strain.

ング部分は見かけ上変形量のほぼ $1/2$ だけ収縮する。これに対して未ネッキング部分はほぼ完全にもとにもどる。

5. 考 察

以上の観察を総合して平面的なポリエチレン球晶の変形機構について、次のように推定した。

弾性限界内において消光十字線、および消光リングの変形が認められないことから、球晶内の微結晶の回転、ラメラ間のすべりなどはおこっていないと考える。この場合フィルムの伸度は球晶の彎曲や球晶境界のかさなり

Fig. 16a. Deformed spherulite of polyethylene in proportional limit. Draw direction parallel to the transmission direction of polariser or analyser. The arrow indicates the direction of the strain. ($\times 100$)

Fig. 16b. Reversible spherulite of polyethylene from proportional limit. The arrow indicates the direction of reversibility. ($\times 100$)

部が負担している。

弾性限界をこえると中心部からの変形ははじまる。これについては二つの原因が考えられる。一つは球晶中心部の核が不純物などのために周囲の構造にくらべて、脆弱である。他の一つは球晶の点対称的な異方構造である。すなわちラメラは半径方向に生長しており、これを延伸する場合に、ラメラ面に垂直な延伸 (Fig. 17b.) のほうがラメラ面にそつて延伸する (Fig. 17a.) よりも伸びやすい²¹⁾。したがつて、球晶の一部分に着目すれば、その延伸方向によりヤング率は異なる。よつて Fig. 17c. に示すように、X方向に延伸されるとX軸にそつたラメラはもつとものびにくく、Y軸にそつたラメラは中心から遠ざかるにしたがつて、半径が増すとともにX

方向の伸びが大となる。このため球晶全体の伸びが均一化しようとして中心部のX方向の伸びが強制されて、中心部からの変形がおこるものと考えられる。

球晶中心部付近の変形をさらにくわしく観察するために、消光リングの変形と延伸比との関係を Fig. 18 に示す。これによれば、中心部では変形の初期においては面積不変の affine 変形に近似した挙動を示し、延伸が進むにつれて体積不変の affine 変形に近似した挙動にしたがうことが認められる。なお変形の初期において中心部からはなれたところでは、消光リングの形は延伸方向に平行な方向には拡大するが、延伸方向に垂直な方向では収縮はきわめてわずかである。

次に球晶変形とラメラ内微結晶の挙動の関係を推定する。このために、延伸方向に対し 45° に傾むけた直交ニ

Fig. 17. Model of polyethylene spherulite.

Fig. 18. Contraction of spherulite perpendicular to draw vs. extension of spherulite parallel to draw.

Fig. 19. Relation between extinction crossed angle at 45° to the nicol direction and extension of spherulite parallel to draw.

コル下で消光十字線の交角の変化を測定した。その結果を Fig. 19 に示す。実測値は幅をもった消光十字線の中線の交角 φ_λ をとって延伸比 λ_1 に対応してプロットしてある。弾性限界内では交角は変化せず、これをこえると交角は延伸比に対しほぼ直線的に増大する。計算値は Fig. 18 の消光リングの変形と球晶外周の変形のそれぞれについて、延伸方向の伸び λ_1 、これに垂直方向のちぢみと λ_2 とを用いて、次のようにして φ_λ を計算した。すなわち平面内において、変形まえの延伸軸に対する微結晶の特定軸の方向を φ として、球晶が延伸方向に λ_1 、それと垂直方向に λ_2 だけ変形するとき、変形後の微結晶軸の傾角が φ_λ となるものとすれば

$$\tan \varphi_\lambda = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \tan \varphi$$

の関係が得られる。Fig. 19 において変形まえの特定軸はニコル方向と一致させてあるので、 $\tan \varphi = 1$ である。この計算値 φ_λ はラメラ内の微結晶の回転変形のみに対応する。Fig. 19 において計算値 φ_λ は中心に近い微結

晶ほど延伸にともなう回転角が大きい。また同一延伸比に対しては交角 φ_λ の実測値は上述の計算値よりも小さい。このことは、球晶の変形がラメラ内の微結晶の回転のみでなく、ラメラ間のすべりをもとなつてゐることを意味する。

以上の考察により、二次元的ポリエチレン球晶の変形について、次のようにまとめられる。球晶の変形は中心部が脆弱なため、または点対称的異方構造のために中心部がまづ面積一定の変形をおこす、ついで延伸が進むとラメラ内微結晶の回転やすべりがおこり、外周に近いほどラメラ間すべりは大となる。この変形で延伸方向に直交な断面ではひずみを均一化させようとして中心部の変形は外周よりも増大する。面積一定の変形は体積一定の変形に移行し、やがて中心部はネッキングをおこし、延伸比がますますとも中心部の変形機構が外周に拡大する。そして延伸方向に垂直な断面内でネッキングが完了したときに降伏点に達する。そのさい 20°C では球晶間および中心付近にわれ目が発生し、そのわれ目の拡大とともに切断に至る。60°C ではわれ目が発生せずにネッキング部分が伸長していく。60°C において切断延伸の近くでは、球晶は延伸方向にそつてかなめを内側した二つの扇形の未ネッキング部分にわかれる。その中間のネッキング部分が延伸にともなつて拡大するとともに未ネッキング領域がしだいに減少する。

このネッキング部分は平均的には c 軸配向をしているが、消光模様が認められ、ラメラ内分子鎖の折りたたみ構造は完全にはときほぐされずにラメラのねじれが残っている。

なお球晶一個の変形挙動はフィルム内のいずれの球晶についても、上述のように経過するが、フィルム自身の変形挙動を取り扱う場合には、一個の球晶の変形のみではなく、球晶の集合の変形挙動、たとえば球晶間の切断や球晶それぞれのひずみの相異などを考慮する必要がある。

6. 結 果

球晶変形を観察、考察した結果は次のとおりである。

- 1) 偏光顕微鏡下での球晶変形は弾性限界において、認められなかつた。
- 2) 荷重一伸長曲線の比例限界では球晶の中心部から変形をはじめた。

3) 初期の球晶変形は中心部において面積一定の変形にしたがい、さらに延伸すると体積一定の変形をする。

4) 比例限界内で球晶のクリープ回復をさせると変形は完全にはもとにもどらない。

5) 降伏点において球晶全体にネッキングが生じ、そのとき 20°C ではわれ目が発生するが、60°C では発生しない。

6) 延伸方向に対し 45° の方向に直交ニコルを傾けてある状態で、延伸された球晶の未ネッキング部分における消光十字線の交角が直角より小さいのは延伸のためにラメラ内の微結晶の回転およびラメラ間などのすべりが生じたことに原因がある。

7) またネッキング部分に消光模様が存在するのはネッキング部分にラメラのねじれが残っており、ラメラ内には分子鎖の折りたたみ構造がなお存在するものと考えられる。

文 献

- 1) J. Mann, L. Rolant Gonzalez; *J. Polymer Sci.*, 60, 1 (1962)
- 2) P. H. Lindenmeyer; *J. Polymer Sci., Part C. Polymer Symposia*, 5 (1963)
- 3) G. Schur; "Some Aspect of the Crystallization of High Polymer" (1955)
- 4) 山田, 井上, 深見; 高分子化学, 20, 534 (1963)
- 5) T. Oda, S. Nomura, H. Kawai; *J. Polymer Sci.*, 3, 1993 (1965)
- 6) 小田, 河合; 織学誌, 繊維と工業, 11, S 287 (1965)
- 7) K. Sasaguri, S. Hoshino, R. S. Stein; *J. Appl. Phys.*, 35, 47 (1964)
- 8) K. Sasaguri, R. Yamada, R. S. Stein; *J. Appl. Phys.*, 35, 3188 (1964)
- 9) 木下, 前島; 織学誌, 21, 84 (1965)
- 10) Yung-Fang. Yu, R. Ullman; *J. Polymer Sci.*, 60, 55 (1962)
- 11) P. H. Geil; "Fracture Processes in Polymeric Solids"
- 12) Howard W. Starkweather, JR.; *J. Polymer Sci.*, 11, 189 (1956)
- 13) H. D. Keith, F. J. Fadden; *J. Polymer Sci.*, 21, 528 (1959)
- 14) A. Keller, I. L. Hay; *Kolloid-Z.*, 204, 43 (1965)
- 15) E. P. Price; *J. Chem. Phys.*, 19, 973 (1951)
- 16) 木下, 馬越; 繊維学会 (昭和 41 年春期研究発表会) (1966)
- 17) 高島; 高分子, 12, 663 (1963)
- 18) 植松; 高分子, 9, 485 (1960)
- 19) H. W. Starkweather, R. E. Brooks; *J. Appl. Polymer Sci.*, 1, 236 (1959)
- 20) S. M. Ohlberg, J. Roth, R. A. V. Raff; *J. Appl. Polymer Sci.*, 1, 114 (1959)
- 21) 河合; 織学誌, 繊維と工業, 22, S 138 (1966)