2) SFビルテスタからもとめたビルライフ曲線を上式にあてはめ、 k_2 , HWTをもとめ k_2 が大きくHWTが小さいほど抗ビル性があると判定する。

文 献

- 1) 例えば, 特公昭45-11480, 46-15147など
- 2) 例えば, 特公昭36-6190, 41-17040, 41-20416, 45-7692, USP 3332832, 3108356,

- BP1003697 など
- 3) 織機学会編; 基礎繊維工学(1), p.146(1976)
 - 4) Grunewald; *Chemiefasern*, **12**, 835(1962)
 - 5) Du Pont; *Neth* 300965(1965)
 - 6) 特公昭41-20416(1966)
 - 7) R. H. Brand; *Text. Res. J.* **37**, 467(1967)
 - 8) 特公昭47-2776(1972)
 - 9) 実公昭44-4643(1969)
 - 10) 辻本石雄, 元治信雄; 織学誌, **20**, 768(1964)

(昭和50年4月25日受理)

ポリエチレンにおける folding, unfolding について〔I〕*

ユニチカ株式会社中央研究所 田 川 高 司 ・ 田 淵 稔 英
鹿 島 勝

CHAIN FOLDING AND UNFOLDING IN POLYETHYLENE (I)

By Takashi Tagawa, Toshihide Tabuchi and Masaru Kashima

(Research & Development Center, UNITIKA Ltd.
23 Kozakura, Uji, Kyoto 611, Japan)

The present paper gives a method to evaluate fold-content, C_f in polyethylene (PE) from IR measurement ($1200-1400\text{ cm}^{-1}$). Solution-grown crystals of n-paraffin and PE were adopted as standard specimen containing no fold ($C_f=0$) and 100% fold ($C_f=1.0$), respectively and mixtures of these substances were used for the determination of constants, k and K , in Koenig's equation. The values of C_f obtained from two pair of absorption bands (from each sample) showed good agreement for various PE samples.

(Received April 25, 1975)

1. 緒 言

ポリエチレン, ナイロン6, 66, PETなど, 多くの結晶性高分子が, 固体中で折りたたみ鎖からなるラメラ構造をとることはよく知られている。また, 未延伸構造体中のラメラの折りたたみ分子鎖が延伸によって解きほぐされ, 繊維構造にうつること, 熱処理によって一たん形成された繊維構造からラメラ構造が再生されることも周知のことがらである。これらの現象は, 分子鎖の unfolding や refolding で巧く説明されるが, このような機構が考えられるに至った根拠の多くは, これまで単結

晶や固体表面について, 変形, 熱処理にともなうモルロジーの変化を追った多くの電子顕微鏡観察の結果にあると思われる。このように, 電子顕微鏡はこの方面の研究に有力な情報をもたらすが, 電子顕微鏡といえども, 微細なラメラの一枚一枚を捉えることは, 条件が整わぬかぎりなかなか容易でないし, まして, ラメラ中の個々の分子鎖や, 変形中のラメラの動き, folding, unfolding しつつある分子鎖の挙動を直接観察することは, 現在のところ, 不可能と云ってもよいであろう。

高分子固体中の fold の状態を X 線による測定から調べようとした試みも一, 二みられるが^{1,2)}, fold に関する直接的な情報をえることにはかなりの困難があるように思われる。この点, 赤外吸収スペクトルはポリマー鎖の configuration や conformation といった立体構造,

*この報文を「(第1報) 赤外スペクトルによる fold 含有量の測定法, (Part 1) Measurement of fold content from IR spectra」とする。

水素結合、結晶性、分子配向などの environmental effects に敏感であるから、ラメラ表面の分子鎖の fold 状態が変化したり、一定の conformation をもつ regular fold が解きほぐされて繊維構造に変化する場合、吸収バンドの消失や強度変化として直接捉えうる可能性がある。著者らはこの考えに沿って、ポリエチレンの延伸や熱処理による folding-unfolding を赤外吸収スペクトルからより正確に測定することを試みた。本報ではその定量方法の詳細について述べる。

2. 赤外スペクトルからの fold の定量法

ポリマー鎖の folding や unfolding の様子を赤外吸収スペクトルから検知するには、それぞれのスペクトルに fold 構造に帰属できる吸収バンドの存在が必要である。

Koenig ら³⁾ は種々の結晶性ポリマーのメルト状態、高結晶性状態のスペクトル、また熱処理や化学処理をほどこしたときのスペクトル変化から、各吸収バンドを crystalline, noncrystalline, crystallizable および fold バンドに分類する方法で fold バンドをみつけ出し、種々のオリゴマーや類似物質のスペクトルとの比較によって fold バンドとしての帰属を確かめている。彼等の得た結果を表 1 にまとめた。このうち、例えばナイロン 6 の α 型結晶では $1,210\text{ cm}^{-1}$ と $1,288\text{ cm}^{-1}$ の gauche nitrogen methylene グループによる吸収が、またナイロン 66 結晶では $1,329\text{ cm}^{-1}$ の N-vicinal methylene グループの吸収が、それぞれ fold バンドに帰属されている。これらはナイロン鎖のアミド基周辺の conformation が、fold 中のものだけ特殊な形態をとるため現われるもので、メルトや非晶状態では消失するバンドである⁽⁴⁾。

ポリエチレンではナイロンの場合と少し異なる。いま、ラメラ状結晶の表面が regular fold で覆われており、結晶内部は理想的な秩序を保っているものとする。ポリエチレンの regular fold が (110) fold で、かりに

で示される一定の conformation をとるならば、結晶内部はトランス (T) 構造ばかりで、fold 部分はトランス

(T) とゴーシュ (G) が一定の順序で連なったものからなる。ポリマーには結晶部分ばかりでなく、非晶部分もあり、そこには T, G, G* がランダムに配列した分子鎖があるから、鎖の各セグメントにおけるこれらの rotational isomer を、fold 中のものあるいは非晶部分のものとして赤外スペクトル上で識別することはできない。従って、ポリエチレンには fold 単独に帰属させ得る吸収バンドは存在しない。しかし、分子鎖が一定の conformation をとって、規則正しく並んだ fold 面上に存在する GTG や GG セグメントの吸収係数は、全く無秩序な配向状態にある分子鎖中の GTG や GG と異なるのと考えから、Koenig ら⁷⁾ は fold と非晶の両方の寄与によって生ずる $1,304$, $1,350\text{ cm}^{-1}$ 両バンドの強度を次のように考えた。

$$D'_{1350} = k_7 C_d + k_8 C_f \quad (1)$$

$$D'_{1304} = k_9 C_d + k_{10} C_f \quad (2)$$

ここで、

D'_{1350} , D'_{1304} ; 厚み補正した $1,350$, $1,304\text{ cm}^{-1}$ バンドの吸収光度

k_7 ; $1,350\text{ cm}^{-1}$ バンドの disorder 部分による吸光係数

k_8 ; $1,350\text{ cm}^{-1}$ バンドの fold 部分による吸光係数

k_9 ; $1,304\text{ cm}^{-1}$ バンドの disorder 部分による吸光係数

k_{10} ; $1,304\text{ cm}^{-1}$ バンドの fold 部分による吸光係数

C_d ; 試料中の disorder 部分の分率

C_f ; 試料中の fold 部分の分率

式 (1), (2) から C_d を消去すると次式を得る。

$$D'_{1304} - k D'_{1350} = K C_f \quad (3)$$

ここで、式 (3) の定数 k , K がきまると D'_{1304} , D'_{1350} の測定値から未知試料中の fold 含有率 C_f を求めることができる。

いま、fold を全く含まない試料があると、式 (3) の右辺は 0 となり、 k を求めることができる。

$$k = D'_{1304} / D'_{1350} \quad (\text{no folds}) \quad (4)$$

Koenig らは高圧結晶化試料に対して式 (4) を適用し、 $k = 0.46 \pm 0.01$ を得た。しかし K をきめることはできず、 C_f 値を単独に求めることはできなかった。この場合、式 (4) に代入する D'_{1304} , D'_{1350} は高圧結晶化試料中に存在する disorder 部のみの寄与によることになるが、ともに小さい値であるから、測定上の困難は避けられない。

つぎに Koenig ら⁷⁾ は D'_{1304} および D'_{1350} を求める際、図 3 に示したように $1,200$, $1,190\text{ cm}^{-1}$ におけるスペクトル上の 2 点を結んで $1,170\text{ cm}^{-1}$ まで延長した点をベースラインとする peak height 法によっている。得られた結果の如何は別として、fold 量の決定に最も重要なバン

Table 1 Fold bands in various polymers

Polymer	Bands related to chain folding	References
PE	1350, 1304	(7)
Nylon 6	1288, 1233, 1210	(4)
Nylon 66	1329, 1224	(5) (6)
PET	988	(3)
Amylose	1295	(8)
Amylopectine	1295	(9)

ド強度を求める上で、この方法は多少根拠に欠けるところがあるように思われる。

また、式(3)から C_f を求める際は、式(1)、(2)で示されるように D'_{1360} 、 D'_{1304} がdisorder部分とfold部分の2成分から成立つことを前提とする。従って、この式におけるdisorderやfoldは、どの試料においてもそれぞれ同じ吸光係数 k_7 、 k_9 および k_8 、 k_{10} をもち得る状態のものである必要がある。一定のconformationをとるfold部分はよいとしても、さまざまな結晶状態や分子配向状態にともなわれた各試料のdisorder部分に、果してこのような仮定を適用し得るか否かには議論の余地があろう。

上述のKoenig式における理論上の問題点は一まずおいて、著者らは一たん式(3)確認し、この式における定数 k 、 K を決定し、各バンドの吸光度をできるだけ正確に測定することによって C_f を求め、これから式(3)の妥当性を再検討することを企てた。この目的を達するために、著者らは一定層厚をもつポリエチレン単結晶($C_f=1.0$)とパラフィン単結晶($C_f=0$)を基準試料とし、他をnormalizeする方法で任意の試料中のfold量を示すこととした。また吸光度の測定には波形解析による面積強度法を採用した。

Snyder¹⁰⁾によれば、ポリエチレンの1,400~1,200 cm^{-1} に出現するバンドは表2のように帰属されている。Koenigが用いた1,350、1,304 cm^{-1} バンドはそれぞれメチレン鎖のGG、GTG* conformationに由来する。

Table 2 Band assignment for IR spectrum of PE

Bands	Intensity	Assignment
1378 cm^{-1}	m	methyl bending
1368	m	methylene bending -GTG*-
1353	m	methylene bending -GG-
1344	wsh	methylene bending -TG-
1308	m	methylene bending -GTG*-
1270	wsh	methylene bending -GTmG*-

表から、1,368 cm^{-1} の強いバンドもGTG*に帰属されているので、式(2)と同様、 D'_{1368} もdisorder部分とfold部分から成るものとして処理すれば、1,368 cm^{-1} と1,350 cm^{-1} の両バンドを用いた場合にも C_f 値を算出し得る筈である。以下にはこれら2組のバンドから得られた結果を比較して述べる。

3. 実 験

3.1 基準試料

fold量を表わす基準として、つぎの2種類のサンプルを使用した。

Fig. 1 Electron micrograph and electron diffraction pattern of standard PE crystals ($C_f=1.0$)

Fig. 2 Optical micrograph and electron diffraction pattern of standard n-paraffin crystals ($C_f=0$)

a) 基準ポリエチレン単結晶：一般に稀薄溶液から析出させられたポリエチレン単結晶の表面は regular tight fold で覆われていると考えられている。線状ポリエチレン (Sholex 6009) を 0.1% のキシレン溶液から 80°C 24 hrs 等温結晶化させ、高温浴別して得た単結晶試料の fold 含有量を 1.0 と定めた。この試料の電子顕微鏡写真と電子線回折図を図 2 に示した。この単結晶の配向マットの小角散乱長周期は 113 Å であった。いま、この基準試料のラメラの表裏が完全に regular fold で覆われているとすると、試料中の fold 量は約 5×10^{20} 個/cm³ と計算される。

b) 基準 n -パラフィン単結晶：鎖長の短い n -パラフィンは分子鎖が伸び切った状態で結晶化することが期待される。 n -hexatriacontane ($C_{36}H_{74}$) は種々の結晶形で析出するらしく、P. W. Teare¹¹⁾ は、高沸点の石油から結晶化させた試料について結晶解析を行なって、ポリエチレンとは異なる結晶構造を示している。しかし、著者らは種々の溶媒から析出させた単結晶の無配向マットについて調べた結果、 n -hexatriacontane はアセトンの 0.1% 溶液から 46°C で結晶化させた場合、表 3 に示すように上記の基準ポリエチレン単結晶と極めて近い面間隔をもつことを見出した。この試料についての詳しい結晶構造解析は行なっていないが、この単結晶の配向マットの長周期は 48.1 Å で、伸びた n -hexatriacontane 分子長の計算値 45.7 Å より僅かに大きいこと、図 2 に示す光学顕微鏡写真および電子線回折図から、各分子は伸び切って結晶板面にほぼ垂直に立っており、ポリエチレンと類似の unit cell をもつ結晶で、そのラメラの表面には fold を含まないものとみて、この試料の fold 含有量を 0 と定めた。

c) 単結晶混合試料：式 (3) の常数 k , K を求めるために、種々の fold 含有量の試料が必要になる。これらの試料は a) および b) の各単結晶を調整した際、その結晶化浴の溶媒をそれぞれ水に置換しておき、これら 2 種の単結晶のサスペンションを任意の割合で混合し、無配向マットに成型することによって調整した。マット中の

ポリエチレンとパラフィンの混合比は、それぞれの試料の 890 cm⁻¹ および 910 cm⁻¹ の赤外吸収バンドから正確に定めることができた。

3.2 赤外スペクトルの測定

赤外スペクトルの測定には、微小試料での測定を考慮して、日本分光社製 DS-201 型赤外分光光度計を無偏光で使用した。スペクトルは波形解析に適するよう、波数、吸光度を等分目盛で記録した。波数軸は 4 倍に拡大 (11.8 cm/100 cm⁻¹) し、じゅうぶんな感度と遅い scan speed を用いた。微小試料にはとくに設計した beam condenser あるいは赤外顕微装置を併用した。

3.3 波形解析

赤外スペクトルの波形解析は Du Pont 社製 310 型波形解析装置によって行なった。この装置はアナログ型計算機で、あらかじめ指定して記憶させた函数曲線のいくつかを、位置、高さ、幅をかえてブラウン管上につくり出し、それらの合成曲線の像を解析しようとする赤外スペクトルの像と half mirror 上で重ね合わせる方式のものである。ブラウン管上では 10 本までの曲線の合成ができる。

波形解析は以下に述べる方法で行なった。

a) 各バンドのベースラインは、 D'_{1204} , D'_{1350} の組合わせを用いる場合、1,400 cm⁻¹ と 1,200 cm⁻¹ 附近の 2 点に接する直線を引き、 D'_{1368} , D'_{1350} の組合わせの場合には 1,400 cm⁻¹ と 1,330 cm⁻¹ 附近の 2 点に接する直線を引いて、ベースラインとした。

b) 各バンドの函数形は、この波数域の各ピークに最もよく合うガウス曲線とした。

c) 1,400~1,200 cm⁻¹ の領域内で、種々のポリエチレン試料について各バンドの波数変化を調べたところ、いずれも数 cm⁻¹ 以内であるので、各ピークの位置は Snyder¹⁰⁾ の帰属表の値、1,378, 1,368, 1,353, 1,344, 1,303, 1,207 cm⁻¹ に固定した。

d) 各ピークの波数位置を固定しても、ブロードなピークの重なったスペクトルでは、ピーク高さおよび幅をかえると幾通りもの解に波形分離できることがある。この不都合を避けるために、われわれは標準ポリエチレン単結晶試料について数多くの解析を行ない、その中から各バンド間の強度関係やピーク幅が最も自然に波形解析されたと思われる 1 枚のチャートを標準解析曲線に選んだ。以後の波形解析を行なう際は、必ず一たん装置をこの標準解析曲線に合わせて各ピークの位置、幅、高さを記憶させた後、チャートをかえて未知試料のスペクトルに合わせるために、まず、各ピークの高さのみを加減してできるだけ一致する合成曲線をつくり、どうしても合わない場合にのみ、わずかにピーク幅をかえる方法によ

Table 3 Interplanar spacing of standard PE and n -paraffin crystals

hkl	Experimental (Å)		Calculated (Å)
	$C_{36}H_{74}$	PE	PE (Bunn ¹²⁾)
110	4.115	4.115	4.102
200	3.711	3.708	3.696
210	2.963	2.966	2.956
020	2.473	2.473	2.467
120	2.337	2.337	2.340
011	2.276	2.259	2.254
310	2.212	2.210	2.203

Fig. 3 Base lines to evaluate the intensities of IR bands

- Koenig's method for 1304 and 1350 cm^{-1}
- Method I for 1304 and 1350 cm^{-1}
- Method II for 1368 and 1350 cm^{-1}

Fig. 4 Standard resolving curve for the spectrum of standard PE single crystal sample

Fig. 5 An example for curve resolving of unknown sample

- Unknown sample
- Standard resolving curve shown in Fig. 4

って波形解析した。図4に1,400~1,330 cm^{-1} を4ピークに分離した場合の標準解析曲線を示した。また図5はこの標準解析曲線から出発した未知試料の解析結果の1例である。

e) 各ピークの面積は装置についた面積計から読みとった。

4. 結果および考察

Koenig⁷⁾は1,304 cm^{-1} と1,350 cm^{-1} の両バンドを用いて、fold量に關係する値を求めた。前述のように、これらはメチレン鎖のGTG^{*}, GG conformationに相当し、同じ帰属のバンドの組合わせは1,368 cm^{-1} と1,350 cm^{-1} でもつくり得る。吸光度をpeak height法で求めたKoenigのやり方では、両バンドの波数位置が大きく離れている前者の組合わせの方がやり易いかも知れないが、波形解析による面積法を用いた著者らの方法では、各バンドは接近していても構わず、むしろ全バンドに共通なベースラインを容易に引き得る利点がある。ここでは上記の2組の組合わせが検討された。

赤外スペクトルの吸収バンドの函数形は、一般にLorentz型に近いものが多いとされている。ポリエチレンの波形解析を行なう場合にも、他の波数域に現われる鋭いバンドに対してはLorentz曲線で巧く分離できるが、ここで取扱った1,400~1,200 cm^{-1} の各バンドはGauss曲線がよく合い、Lorentz曲線では分離できない。これは、これらの各バンドが孤立した1個のセグメントの運動によるだけでなく、周辺分子からのenvironmental effectsを強くうけていることの顯れとみることができよう。

いま、1,400~1,200 cm^{-1} の領域を図3の実線で示すベースラインによって1,378, 1,368, 1,353, 1,344, 1,303, 1,207 cm^{-1} の6つのピークに分離する方法を“波形解析法-I”とし、1,400~1,330 cm^{-1} 域を図3の破線で示すベースラインによって1,378, 1,368, 1,353, 1,344 cm^{-1} の4つのピークに分離する方法を“波形解析法-II”とする。

式(3)の常数 k , K をきめるために、基準ポリエチレン単結晶と基準パラフィン単結晶を種々の割合で混合してマットをつくり、その赤外スペクトルを記録した。1,400~1,200 cm^{-1} 域の1例を図6に掲げた。foldの定量に用いる各バンドは強度が弱く、ポリエチレン含量が10%以下ではピークが不明瞭となり、定量しにくくなる。マット中のポリエチレンとパラフィンの分率は890, 910 cm^{-1} バンドの面積強度比から、また試料の厚み補正は両バンドの面積の和を用いて行なった。図7a, b, cに1例として波形解析法-IIのやり方で1,400~1,330 cm^{-1} を4

Fig. 6 Changes in spectra of PE by mixing paraffin

つのピークに分離し、厚み補正を行なった各バンドの吸光度と、基準単結晶の混合比の関係を示した。メチル基の bending に帰属される 1378 cm^{-1} バンドは、パラフィンの含有率の増加にともなって直線的に増大し、メチレンの GTG*, GG conformation の bending motion に帰属される $1368, 1350\text{ cm}^{-1}$ バンドは、パラフィンの増加とともに減少することから、波形解析がほぼ妥当に行なわれていることがわかる。

式(3)の両辺を C_f で除して

$$\frac{D'_{1304 \text{ or } 1368}}{C_f} - k \frac{D'_{1350}}{C_f} = K \quad (5)$$

を導き、上記各試料について実測した各バンドの吸光度値 D' と実測混合比から求めた各 C_f 値を式(5)に代入し、最小2乗法を用いて k, K を算出した。ちなみに図7に

Fig. 7a Changes in band intensities (1378 cm^{-1}) by mixing paraffin (PA) with PE Fig. 7b Changes in band intensities (1368 cm^{-1}) by mixing paraffin (PA) with PE Fig. 7c Changes in band intensities (1353 cm^{-1}) by mixing paraffin (PA) with PE

示した各吸光度値を用いて式(5)を plot すると図8が得られる。

上述の方法によって Koenig の与えた式(3)の常数 k, K が定まる。Koenig が用いた 1350 cm^{-1} と 1304 cm^{-1} バンドの組合わせについて、波形解析法-Iで行なった結果、 $k = 0.49 \pm 0.01, K = 0.14$ を得た。これから

$$D'_{1304} - 0.49 D'_{1350} = 0.14 C_f \quad (6)$$

を得る。また 1368 cm^{-1} と 1350 cm^{-1} の両バンドに対する波形解析法-IIの適用によって、同様に

$$D'_{1368} - 0.82 D'_{1350} = -0.55 C_f \quad (7)$$

が得られた。

式(6), (7)をチェックする意味で、上述の基準単結晶混合試料の一連のデータについて、実測の混合比率から求めた C_f 値と、その試料の吸光度から式(6)あるいは(7)を用いて求めた C_f 値の関係を plot した。結果は、図9, 図10に示すように、両式とも広いポリエチレン含有量域で実測によるものとよい一致を示すことを確かめた。

以上の結果から、式(6)または(7)を用いれば、吸光度を測定することによって、未知試料中の fold 含有量 C_f を求めることができる。いま、式(6), (7)が同一試料に対してどの程度異なる結果を与えるかを知るために、二、三の試料について測定した結果を図11に示した。図はポリエチレンフィルムを延伸した場合、延伸倍率の増加にともなって fold 量の減少する様子を示しており、その挙動は $1350, 1304\text{ cm}^{-1}$ バンドによる式(6)でも、 $1368, 1350\text{ cm}^{-1}$ バンドの式(7)でもほぼ等しいことが明らかとなった。

5. 結 論

ポリエチレン固体中の fold 量を測定するために、赤外吸収スペクトルを利用する方法について検討した。基

Fig. 8 Linear relationship obtained from Eq. 5 by plotting D'_{1368} and D'_{1353}

Fig. 9 Graphical representation of validity of Eq. 6

Fig. 10 Graphical representation of validity of Eq. 7.

Fig. 11 Comparison of experimental results by using Eq. 6 with that by Eq. 7 for various PE specimens.

準ポリエチレン単結晶試料を用いてnormalizeする著者らの方法によれば、Koenigの式における常数 k 、 K が正確に求められ、GTG*, GG conformationに帰属されている2個の赤外吸収バンドの強度から、容易にfold含有量 C_f を求めることができる。

なお、本報では赤外バンド強度の測定にあたって、よりreasonableなベースラインを採用すること、スペクトルの波形解析から、各バンドの面積強度をできるだけ正確に求めるよう工夫した。その結果、同じ帰属が与えられている二つの赤外吸収バンドの組み合わせ、すなわち1368と1350 cm^{-1} および1350と1304 cm^{-1} バンドから得られた C_f 値の測定結果はほぼ一致し、これらの測定法が妥当であることを裏付けた。

付記：本研究にあたり御指導戴きました京大化研 小林恵之助教授、片山健一助教授に深謝の意を表します。

文 献

- 1) E.D.T. Atkins, A. Keller and D.M. Sadler; *J. Polymer Sci.*, A-2, 10, 863 (1972)
- 2) P. Dreyfuss and A. Keller; *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B4, 811 (1970)
- 3) J.L. Koenig and M.J. Hannon; *ibid*, B1, 119 (1967)
- 4) P.D. Frayer, J.L. Koenig and J.B. Lando; *ibid*, B6, 129 (1972)
- 5) J.L. Koenig and M.C. Agboatwalla; *ibid*, B2, 391 (1968)
- 6) P.D. Frayer, J.L. Koenig and J.B. Lando; *ibid*, B3, 329 (1969)
- 7) J.L. Koenig and D.E. Witenhafer; *Makromol Chem.*, 99, 193 (1966)
- 8) J.L. Koenig and P.D. Vasko; *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B4, 347 (1970)
- 9) P.D. Vasko and J.L. Koenig; *ibid*, B6, 117 (1972)
- 10) R.G. Snyder; *J. Chem. Phys.*, 47, 1316 (1967)
- 11) P.W. Teare; *Acta Cryst.*, 12, 294 (1959)
- 12) C.W. Bunn; *Trans. Faraday Soc.*, 35, 482 (1939)