報 文

一般報文

(昭和53年12月6日受理)

ポリプロピレン繊維の高速紡糸 —高速紡糸における繊維構造の発現—

東京工業大学工学部 清水二郎・奥居徳昌
今井義隆

HIGH SPEED MELT SPINNING OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE FIBERS — Crystallization Mechanism in the Spinline and Fiber Structure and Properties —

By Jiro Shimizu, Norimasa Okui and Yoshitaka Imai

(Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

Isotactic polypropylene filaments have been produced by high speed melt spinning method in the range of take-up velocity from 500 to 7,000m/min at various extrusion temperatures. The physical and mechanical properties of as-spun fibers and their annealed fibers were studied as a function of take-up velocity. As the take-up velocity increased, the degree of crystallinity and birefringence of as-spun fibers enormously increased, and at the take-up velocities higher than 2,000m/min, they showed levelling off at about 60% and 25×10^{-3} respectively. Beyond 2,000m/min, characteristic changes in fiber properties were also found; drastic increase in initial Young's modulus and thermal contraction, decrease in small angle X-ray scattering intensity and moreover appearance of shoulder melting peak on DSC thermograms at high temperatures. The extrusion temperature affected to some extent on the velocity regions, where the characteristic changes occurred. Various characteristic changes in the properties of the fibers spun at above 2,000m/min were considered as the results of the changes induced on largely constrained amorphous chains trapped between crystallines when polymer molecules crystallized under high extensional stress during the spinning.

(Received December 6, 1978)

1. 結 言

溶融紡糸の研究の一端として、紡糸速度の高速化の工業的意義およびこれらによって得られる繊維の性状について大きな関心が寄せられている¹⁾。例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)について8,000m/min近くまでの超高速紡糸が行なわれている^{2~4)}。その結果、紡糸速度3,000~4,000m/minから紡糸速度の増加とともに分子配向度および結晶化度が著しく増加し、結晶が極めて高度に配向した繊維が得られる。

さらに著者らは前報⁴⁾でポリプロピレン(PP)の高速

紡糸を行ない、得られた繊維の諸物性の紡糸速度および紡糸温度依存性について検討した。その結果、分子配向度および結晶化度は低い紡糸速度域で著しく増加するが、さらに紡糸速度が増加するにつれて、これらの物性値の増加は緩慢になり、7,000m/min以上の超高速度域まで紡糸可能であるが、この超高速度で巻き取った繊維でも伸度が300%以上もあり、その性状は半延伸糸的なものであった。さらに分子配向度、結晶化度に頭打ちが現われる紡糸速度域から分子配向度に対する初期ヤング率の比が急増するという興味ある結果が得られた。今までに、低い紡糸速度で紡糸したPP繊維の配向機構および構造、

物性と紡糸条件との関連については、多くの研究が報告されているが⁶⁻¹⁰⁾、このようにある紡糸速度域で繊維物性が特異な変化をするという報告はない。そこで本研究は、この点に注目し、繊維構造の発現機構の立場からPPの高速紡糸過程を検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

本研究で用いたアイソタクティック ポリプロピレン (PP) 試料は前報⁴⁾と同じもので、既報²⁾の高速紡糸装置により紡糸した。主な紡糸条件については表1に示す。

表1に示したように、紡糸温度以外の紡糸条件はすべて同じで、これら3種の紡糸条件(A, B, C)について6,000 m/minまでの各紡糸速度で紡糸した。それら各々の繊維(原試料)を140℃のシリコン油浴中で30分間定長熱処理した。

Table 1. Spinning conditions for high speed melt spinning of iso-PP.

Spinning parameters	Experimental No.		
	A	B	C
Mass flow rate (4 holes) g/min	9.3	9.3	9.3
Spinning temperature °C	230	258	285
Quenching conditions			
Air temperature °C	-10	-10	-10
Air velocity cm/sec	80	80	80

2.2 測定方法

a) 密度: 25±0.5℃に恒温調節されたイソプロパノール-エチレングリコール系密度勾配管により密度を測定した。

b) 複屈折率: 偏光顕微鏡によりNa-D線(波長589 mμ)の光源下でベレックのコンペンセーターにより測定した。

c) 熱収縮率: 140℃のシリコン油浴中に試料を投入し、30分間自由収縮させた後、空气中で徐冷を行ない、収縮率を測定した。

d) 広角・小角X線回折像および小角X線回折強度: 理学電機製でNiフィルター付CuK α 線のX線回折装置を用いて広角および小角X線回折像を撮影した。また、それらの子午線上の小角X線回折強度曲線をカウンター法で得た。

e) 初期ヤング率: テンシロン引張試験機により試料長20 mm, 引張り速度40 mm/min (200%/min)で初期ヤング率を測定した。

f) DSC融解曲線: Perkin-Elmer社製のDSC II型を用いて、窒素ガス気流中で昇温速度5, 10, 20℃/minで測定した。

g) TMA曲線: 昇温過程における繊維の収縮挙動を当研究室自作のThermo mechanical analysis装置を用いて昇温速度20℃/minで単繊維について測定した。

3. 結果と考察

3.1 複屈折率および密度

図1は表1に示した各紡糸条件について紡糸された繊維(原試料)の複屈折率を各紡糸速度に対してプロットしたものである。紡糸速度が低速の範囲では(本研究の紡糸条件の範囲では紡糸速度2,000 m/minまでは)、今まで一般に報告されているように^{11, 12)}、紡糸速度の増加とともに複屈折率は大きく増加し、また紡糸温度の低い方が、その値は高い値を示す。しかし、紡糸速度が2,000 m/min以上になると複屈折率の増加に飽和が生じると同時に紡糸温度の違いによる複屈折率の差は見られなくなる。この事は、2,000 m/min以上の高速度域では、分子の配向性が紡糸温度にかかわらず紡糸速度のみに依存することを示している。

図2に、同じ紡糸条件において紡糸された繊維の密度と紡糸速度の関係を示した。ここでも図1の複屈折率と紡糸速度の関係と同様に、低速紡糸域で密度は紡糸速度の増加とともに急激に増加し、紡糸温度の違いによる影響も明らかで、紡糸温度の低い方が低速度側で密度は立ち上がっている。しかし、密度0.900 g/cm³を越えたあたりで密度の増加に頭打ちが観察され、2,000 m/min以上の紡糸速度では、紡糸温度の違いによって密度に多少の開きがあるが、低速の場合に比して、その差は小さく、ほとんど一定値に落ちついていく。

これらの複屈折率と密度を対比してプロットすると

Fig. 1 Relation between birefringence of as-spun fibers and the take up velocity at three spinning temperatures, (○) 230°C, (□) 258°C, (△) 285°C.

Fig. 2 Relation between density of as-spun fibers and the take up velocity at three spinning temperatures, (○) 230°C, (□) 258°C, (△) 285°C.

Fig. 3 Relation between density and birefringence of as-spun fibers at three spinning temperatures, (○) 230°C, (□) 258°C, (△) 285°C.

(図3), 密度 0.901 g/cm^3 あたりで折点が現われ, その折点以下では複屈折率の上昇とともに密度も大きく増加する。このことは, 紡糸速度の低い範囲では, 分子の配向に伴って結晶化が著しく増大し, その結果, 最終的な巻き取り糸の密度と複屈折率がともに大きく増加することを示している。またこの傾向は紡糸温度によっても大きく左右され, 紡糸温度の低い方がより低速で起る。これに対し, 紡糸速度がさらに増加し折点を越えると, 密度の増加がほぼ停止し, 複屈折率の増加も緩慢になり, 紡糸温度の違いによる影響もほとんど見られなくなる。また, 結晶自身の配向について言えば, 前報⁴⁾で報告したように, 結晶の c 軸配向度は紡糸速度の増加とともに

増加するが, 高速になるにつれてほぼ一定値に飽和する。この結晶配向度と密度(結晶化度)がほとんど一定値に落ちつくことから, 高速度域での複屈折率のわずかな増加は非晶領域の配向の寄与によると考えられる。

このように, PPの高速紡糸において, 分子配向と結晶化が急激に増加する紡糸速度域と, その後に続く, 分子配向度に対する結晶化度の増加が緩慢になる紡糸速度域の二つに分けられる。注目すべき点は, この紡糸速度の境界域から, 後述するように, ヤング率, 熱収縮率, 融解挙動等にも対応した特異な変化が観察される事である。

3.2 初期ヤング率

前報⁴⁾で報告したように, 応力-伸長曲線において, 紡糸速度 1.000 m/min で巻き取られた繊維については明りょうな降伏挙動を示すが, 紡糸速度が増加するにつれて, これらの降伏点は不明りょうになる。破断伸度は紡糸速度の増加につれて減少し, 破断強度は紡糸速度とともに増加する。つまり, 低い紡糸速度範囲では低配向未延伸糸特有の応力-伸長曲線を示すが, 高速紡糸域になると高配向延伸糸のそれに類似したものになる。引張試験から得られた繊維(原試料)の初期ヤング率を複屈折率に対してプロットすると(図4), 複屈折率が $16 \sim 17 \times 10^{-3}$ の値で折点を持つ直線関係が得られる。これは先に報告した紡糸条件⁴⁾と本実験の条件は異なるが, ほとんど同様の結果である。折点前の低複屈折率領域の結果は石塚⁵⁾の示した結果とはほぼ一致している。ここで, 折

Fig. 4 Plots of initial Young's modulus versus birefringence of as-spun fibers at three spinning temperatures, (○) 230°C, (□) 258°C, (△) 285°C. When birefringence reaches to $16 \sim 17 \times 10^{-3}$, initial Young's modulus increases drastically.

点に対応する点を紡糸速度で表わすと、紡糸温度 230°C では 1,000 m/min, 258°C では 1,200 m/min, 285°C では 1,500 m/min 位に相当する。また、本実験で用いたのと同じポリプロピレンの無配向糸を 120°C のシリコン油浴中で 6 倍に熱延伸した繊維の複屈折率と初期ヤング率の値は、図 4 の高配向領域の延長線上に乗る。これはあたかも、高速紡糸域では、紡糸過程中において紡出糸は高温延伸されている可能性を暗示している。事実、紡糸道に沿って糸は細化し、細化完了点前後で大きな構造変化が起こる。この細化完了点付近で糸は構造発生—延伸—構造再編成という延伸作用を受けている可能性が考えられる。この点については後で議論する。

3.3 熱収縮と融解挙動

図 5 に示す熱収縮率においても、図 4 で示した折点に対応する紡糸速度範囲から収縮率の増加が観察される。また本実験において、紡糸速度が高速になるにつれて、紡糸直後(巻き取りボビンから繊維を取り出した時)に繊維は弾性収縮を示し、クリンプの発生が見られた。この傾向は、未延伸 PP を冷延伸した時の弾性収縮率(延伸直後の繊維軸方向の収縮率)と熱収縮率との間にある直線関係¹²⁾と類似している。熱収縮が繊維内部に存在する緊張した非晶鎖の緩和によると考えれば、図 4 における初期ヤング率の急増、図 5 の熱収縮率の増加は結晶間の非晶鎖の数とその緊張度の増加によるものと考えられる。

Fig. 5 Relation between heat shrinkage (at 140°C under free state) and the take up velocity at three spinning temperatures, (○) 230°C, (□) 258°C, (△) 285°C.

図 6 と図 7 に、紡糸温度 258°C について各紡糸速度で巻き取った繊維(原試料)と、それらを 140°C 定長熱処理した試料の DSC 融解曲線を示す。この原試料の DSC 融解曲線においても、上述した折点に対応する紡糸速度 (1,200 m/min) あたりから高温側側に融解曲線上に肩が現われ始め、紡糸速度が高速になるに従って、その肩は明りょうになる。これらを 140°C 定長熱処理した試料の融解挙動においても肩は消失せず、主ピークはより鋭く

なっている。しかし、140°C 自由長熱処理した試料については、この高温側の肩はほとんど観察されなくなる。図 8 に原試料の融解曲線の昇温速度依存性を示す。高温側の肩は昇温速度の増加につれて消失する傾向を示し、主ピークはわずかに低温側に移行する。このように昇温過程での再結晶化(または再編成)の挙動を表わし、高温側の肩は昇温過程で再結晶化(または再編成)した結晶の融解であると考えられる。この高温側の肩は紡糸速度が増加するにつれて大きくなることから、紡糸速度が

Fig. 6 DSC thermograms of as-spun fibers under the spinning condition B. Heating rate is 10°C/min and take up velocities are indicated on the curves.

Fig. 7 DSC thermograms of the fibers annealed at 140°C under fixed state. Heating rate is 10°C/min and take up velocities are indicated on the curves.

Fig. 8 Heating rate dependence of DSC thermograms for as-spun fibers (under the spinning condition B) for three typical spinning velocities, indicated on the curves. Heating rate, 5°C/min (dotted line), 10°C/min (solid line), 20°C/min (broken line).

高速になる程熱的に不安定な構造が多く発現すると考えられる。またこの熱的に不安定な構造はヤング率、熱収縮率などに著しい影響を与えていることから、非晶鎖がかなり緊張した構造であると考えられる。事実、自由長熱処理ではこの緊張した非晶分子鎖は容易に緩和し、結晶化(再編成)するものと思われ、DSC融解曲線では単峰融解ピークを示し、ヤング率は原試料に比べて大きく減少する¹³⁾。これに対し、固定長熱処理では、この緊張した非晶鎖の一部は140°Cの熱処理条件ではまだ緊張状態で十分安定に存在し、これがDSCの融解測定中(繊維は自由長状態)で容易に緩和し、結晶化を起こし、これが高温側に肩となって現われる。また、原試料の構造が熱的に不安定であることは、図9に示す原試料(4,000 m/minで紡糸した試料)のTMA (Thermo mechanical

Fig. 9 Typical thermal displacement of as-spun fibers (4,000 m/min) under the spinning condition B. Heating rate is 20°C/min.

analysis)の結果からも明らかで、昇温速度 20°C/min において、100°C付近からすでに熱収縮は始まり130~140°C付近で大きな収縮を示し、融点近くで試料は大きな伸長を示して切れる。このように結晶の融解前から非晶鎖の緩和が始まっており、この非晶鎖の緩和量は図5に示すように紡糸速度の増加とともに増加する。この緩和量の増加に対応してDSC融解曲線上の高温側の肩も増大する。

以上のことから、結晶化能の大きいPPの溶融紡糸において、複屈折率が $16\sim 17\times 10^{-3}$ を越える紡糸条件下では(紡糸温度 258°Cにおいては約1,200 m/min以上の紡糸速度になると)、紡糸凝固過程において分子鎖に大きな緊張を与える結晶化機構あるいは延伸機構が存在すると思われる。

3.4 X線回折

図10に紡糸温度 258°C、紡糸速度 500~4,000 m/minで巻き取られた原試料と、それら各々を140°C定長熱処理した試料の広角および小角X線写真を示す。広角X線写真からは紡糸速度の増加に伴ってc軸およびa*軸ともかなり良く配向した構造を示している。熱処理によって広角X線回折パターンはより明りょうになり、結晶化度および配向度が向上していることがわかる。

一般にPPの配向結晶化においては、a*軸配向結晶とc軸配向結晶が混在するが、延伸試料についてはa*軸配向結晶は観察されないという特徴がある。図10より、全紡糸速度にわたりc軸およびa*軸配向結晶が観察されることから、紡糸過程で延伸による構造変化があったとしてもごく一部である。また、広角X線写真は結晶の微細構造の反映であり、全紡糸速度にわたり他の物性値(初期ヤング率、熱収縮、DSC融解挙動等)に見られるような紡糸速度の増加による特異な変化は観察されない。つまり、他の物性値における特異な変化は繊維の高次構造の反映であると考えられる。

次に、図10に見られる原試料の小角X線パターンにおいて、子午線に沿って縦長のファンのような散乱パターン(fan-like streaks)が観察される。熱処理すると、このfan-like streaksは明りょうな2点像に変化し、図11に示すように長周期も増大し、散乱曲線はより鋭くなり、強度も増加し、さらに2次反射まで観察される。この事から原試料において結晶は繊維軸方向にきれいに配列しているにもかかわらず、このfan-like streaksより、その周期秩序または結晶厚に広い分布があり、溶融紡糸による非等温状態で配向結晶化した繊維構造の特徴をよく示していると思われる。しかし熱処理することによって、これらの乱れた高次構造はより周期秩序の整った構造をとる。

Fig. 10 WAXR and SAXR patterns of as-spun fibers under the spinning condition B and their annealed fibers at 140°C under fixed state.

Fig. 11 SAXR diffraction curves of as-spun fibers under the spinning condition B (solid line) and their annealed fibers (broken line).

さて、図 11 に見られるように、原試料の長周期は全紡糸速度にわたって紡糸速度の増加につれて、わずかではあるが減少する。これに対して散乱強度は低速紡糸の範囲では紡糸速度の増加とともに増大し、前述した分子配向度と結晶化度の大きな増加に対応している。しかし折点が現われ始める紡糸速度以上で、散乱強度は減少し始める。140°C で定長熱処理すると長周期は 160~170 Å に増加し、熱処理後の長周期は、熱処理前と同様に紡糸速度の増加につれて、わずかではあるが減少している。

また、その散乱強度は熱処理により著しく増大し、山は鋭くなり、さらに紡糸速度の増加とともに強度は増大している。この事は、熱収縮および融解挙動の所で論じたように、高速紡糸で得られる高度に緊張した非晶鎖が熱処理によって簡単に緩和し、周期秩序の整った積層ラメラ構造ができ、その結果、小角 X 線散乱強度が増大したと考えられる。このように整った積層ラメラ構造は当然エラスティック・ハード・ファイバーの特性を示すことが予想されるが、事実、紡糸速度により非常に弾性率が高く、弾性回復率の良い PP 繊維が得られる¹⁸⁾。

一般に、分子配向することにより結晶化速度は著しく増大し、生成する結晶厚は薄くなる¹⁴⁾。さらに、結晶化温度が上がれば結晶厚は厚くなる¹⁵⁾。ここで、一般の熔融紡糸での非等温状態における結晶化温度(T_c)は分子配向効果による著しい結晶成長速度(G)の増大が T_c に与える影響と、糸の冷却速度(V_c)との競合により決まると考えられる。例えば、 G の効果より、 V_c の効果が大きい場合には、紡糸速度の増大と共に T_c は低下し²²⁾、 G の効果が V_c より大きな場合には T_c は上昇する¹⁴⁾。この時、分子配向による見かけの平衡融点(T_m^0)の上昇(配向エントロピー効果)と T_c との差(ΔT)によって紡糸線上で生成する結晶厚は決まる¹⁶⁾。図 10, 11 に見られるように、原試料の長周期が広く分布しているのは、紡糸線上で、この ΔT が変化し、大きな幅をもつためであると考えられ

る。さらに、小角X線散乱強度が最大になる散乱角から得られる長周期が紡糸速度に大きく影響されないのは、平均 ΔT が紡糸速度により大きくは変化しないためであると考えられる。

3.5 高速紡糸における繊維構造の発現

熔融紡糸過程では、自由に運動している分子鎖が紡糸道に沿って配向結晶化していき、融体の流れの方向に対して垂直にラメラが成長発達した、いわゆるrow structureを生成することが一般的な現象として知られている¹⁶⁾。配向結晶化による構造変化を伸長応力の大きさにより等方性球晶からrow structureへ変化していくものとして¹⁷⁾、熔融紡糸に適用してみる。紡糸速度の低い範囲における低応力下での結晶化では、結晶核生成はrow structureに見られるような束状核(bundle-like nucleus)は発生せず、流動方向に沿って糸まり状分子鎖が扁平に変形し¹⁸⁾、ラメラの成長方向に著しい異方性が生じ^{16), 19)}、流動方向とは垂直に積層ラメラ構造が発達する。さらにこの積層構造は紡糸速度の増加とともに高次に配向結晶化¹⁶⁾していく過程であると考えられる。このような配向結晶化の結果、c軸配向が高まり、結晶化度も増大する。この時、結晶化度は融体からの急冷効果と配向結晶化速度のかね合いで決まり、熔融温度の上昇とともに減少し、紡糸速度の増加とともに増加する。この積層ラメラ構造が紡糸速度の増加につれて、ある程度の高次構造まで発達してしまうと、配向度も結晶化度もあまり上昇しなくなり、次の配向結晶化の段階へと進むものと考えられる。このような応力の増加による構造変化の例として、PEの攪拌結晶化においてfibre構造が発生するのに必要な臨界応力がある^{20), 21)}。このように熔融紡糸においても、紡糸速度が増大するにつれて、ある伸長応力以上になると、分子鎖が過度に緊張されたものが発生し、これを束状核(bundle-like nucleus)としてラメラが成長する機構が考えられる。この時、紡糸速度2000 m/min以上で結晶化度がほとんど一定なのは、分子配向の影響で、結晶化が冷却速度律速の状態にあり、紡糸中に一次結晶化が完結するためであると考えられる。ここで、密度および結晶配向度の増加がほとんど停止するのに対し、複屈折率がわずかに増加するのは、この緊張分子鎖の増加の反映であり、その結果、前述したヤング率等の種々の物性に变化が現われるものと考えられる。

また、このような紡糸過程中的配向結晶化機構とは全く別の観点からも本実験で生じた種々の物性値の折点現象を説明できる。例えば、紡糸過程における固化点付近の微小部分で、繊維構造がすでに生成している部分と、していない部分が存在すると考えられる。しかし、

それらの構造は完全に安定したものでなく、すでに形成した結晶領域および結晶間領域が高伸長応力のために延伸効果を受け、最終的な巻き取り糸の構造において結晶間になりに緊張した分子鎖が混在するものと考えられる。この場合でも、すでに生成した繊維構造が延伸効果を受けるのに必要な臨界伸長応力、すなわち臨界紡糸速度があると考えられる。このような機構のもとでPPを高速紡糸すると、ある紡糸速度から延伸効果が顕著に現われ、その結果、前述したような種々の繊維物性を示すものと考えられる。

しかし、現在のところは、高速紡糸において、このような延伸機構は存在するのか、単なる配向結晶化機構のみで構造発生しているのか、または両機構が混在し、どちらかが優先しているのかどうかは結論できない。いずれにしても、高速紡糸における繊維構造の発現の変化は大変興味深いものであり、今後の大きな課題である。

4. 結 論

アイソタクティック ポリプロピレンの高速紡糸を紡糸温度を変えて、500～6000 m/minの紡糸速度範囲で行なった。得られた繊維物性の結果を下記に示す。また、これらの諸物性より高速紡糸における繊維構造の発現機構を検討した。

1. 複屈折率および密度は紡糸速度2000 m/min以下で大きく増加し、紡糸温度の低い方がより低い紡糸速度側で増加する。2000 m/min以上の紡糸速度では、紡糸温度の違いによるそれら物性値の差は見られず、これらの増加は緩慢になる。このように、紡糸速度の増加によって、分子配向度および結晶化度の増加率に変化が現われる。

2. 上記の事に対応して、複屈折率が $16\sim 17\times 10^{-3}$ をとる紡糸速度域から、初期ヤング率の大きな増加、熱収縮率の増加、さらにDSC融解曲線において高温側に肩が現われるなど、種々の物性変化が起る。

3. 全紡糸速度範囲でc軸およびa*軸配向した結晶が生成し、小角X線パターンにおいてはfan-like streaksが紡糸速度とともに明りょうに現われる。このfan-like streaksは熱処理により明りょうな2点像に変化する。またfan-like streaksの散乱強度は紡糸速度の増加とともに増加するが、前述した変化が現われる紡糸速度域から、この強度は逆に減少する。

4. 紡糸速度の変化に対して繊維の諸物性に变化が現われる原因として、ある伸長応力(紡糸速度)以上で、紡糸過程中的繊維構造の発現に変化が起ると考えられ、配向結晶化機構と紡糸固化途中での延伸機構の両立場から考察した。複屈折率が 16×10^{-3} 以下の低伸長応力下

での結晶化では、無配向状態の結晶から、伸長応力の増加に伴って複屈折率および密度の大きな増加とともに、ラメラの積層構造が形成される。この時、結晶間の非晶鎖はあまり緊張されていない状態であると考えられる。これに対し、複屈折率 16×10^{-5} を越えるような臨界伸長応力(臨界紡糸速度)以上では、分子鎖がかなり伸長された状態の構造が発現し、結晶間にかなり緊張した非晶鎖が凍結される。この非晶鎖は熱的に不安定で、熱処理およびDSC融点測定中の昇温過程でもかなり緩和される。

付記：本論文の一部は昭和53年、繊維学会年次大会において発表した。

文 献

- 1) 清水二郎；化纖月報，**347**，42(1977)
- 2) 清水二郎，島海浩一郎，玉井研一郎；織学誌，**33**，208(1977)
- 3) H. M. Heuvel, R. Huisman; *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2229 (1978)
- 4) 清水二郎，島海浩一郎，今井義隆；織学誌，**33**，255(1977)
- 5) 石塚 修；織学誌，**18**，488(1962)
- 6) K. Katayama, T. Amano, K. Nakamura; *Kolloid Z. u. Z. Polym.*, **226**, 125 (1968)
- 7) T. Kitao, S. Ohya, J. Furukawa, S. Yamashita; *J. Polym. Sci.*, **11**, 1091 (1973)
- 8) 清水二郎，島崎恒蔵；織学誌，**29**，205(1973)
- 9) 清水二郎，島崎恒蔵；織学誌，**29**，442(1973)
- 10) H. P. Nadella, H. M. Henson, J. E. Spruiell, J. L. White; *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3003 (1977)
- 11) S. Kase, T. Matsuo; *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 251 (1967)
- 12) 吉原敏雄；「繊維の形成と構造の発現(Ⅲ)」(繊維学会編)，化学同人，p.73(1971)
- 13) 清水二郎，奥居徳昌，今井義隆；繊維学会年次大会(1978)
- 14) K. Kobayashi, T. Nagasawa; *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B, 4(2)**, 331 (1970)
- 15) J. D. Hoffman, J. I. Lauritzen; *J. Res. N.B.S.*, **65A**, 297 (1961)
- 16) J. R. Dees, J. E. Spruiell; *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1053 (1974)
- 17) A. Keller, M. J. Machin; *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B1**, 41 (1967), or M. J. Hill, A. Keller; *ibid.* **B3**, 153 (1969)
- 18) 河合 徹；高分子，**15**，898(1966)
- 19) 天野敏彦，梶田修司，片山健一；高分子学会22回高分子討論会，p.519(1973)
- 20) A. J. Pennings, M. F. J. Pijpers; *Macromolecules*, **3**, 261 (1970)
- 21) 物延一男；「繊維の形成と構造の発現」(繊維学会編) 化学同人，p.201(1969)
- 22) K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama and T. Amano; *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1077 (1972)