報 文

一般報文

(昭和56年6月18日受理)

ポリプロピレン / ポリスチレン混合系の溶融紡糸 — 混合状態と極細繊維の形成機構 —

東京工業大学工学部 清水二郎・奥居徳昌・山本 学
石井昌樹・高久 明

MELT SPINNING OF POLYPROPYLENE/POLYSTYRENE BLENDS — MORPHOLOGY AND ULTRA-FINE FIBRIL FORMATION —

By Jiro Shimizu, Norimasa Okui, Takashi Yamamoto,
Masaki Ishii and Akira Takaku

(Tokyo Institute of Technology, Ookayama,
Meguroku, Tokyo, Japan)

Blend fibers of polypropylene (PP) and polystyrene (PS) have been produced by the melt spinning method over the wide range of the blending ratio at 220–257°C. The ultra-fine fibril formation and spinnability were studied.

The following results were obtained.

- (1) Shear viscosity of PP was identical with PS at 230°C, despite the change in shear stress. PS was more viscous than PP at below 230°C and PS was less viscous than PP at above 230°C.
- (2) Characteristic double sea/island texture was observed by electron microscopy in the 50/50 (PP/PS) blend formed at 230°C. However, at above or below 230°C, the more viscous component always formed the dispersed phase.
- (3) When the filament was spun at a given temperature, the minor component formed the dispersed phase, even when the shear viscosities of the two components were different.
- (4) Electron micrographs showed that PP fibrils in 20/80 blend fiber extruded at below 230°C were deformed less than PS matrix. The PP fibrils were deformed more than the matrix, however, at above 230°C.
- (5) For the 20/80 blend fibers obtained at take-up speeds, 500 and 3500 m/min, the average diameters of the ultra-fine fibrils were 550 and 400 Å, respectively, and the average fibril lengths were estimated to be 2 and 4 cm, respectively.
- (6) At 230°C spinnability was good, regardless of the shear viscosity of the blends. Moreover, the spinnability of 10–20% blends was found to be better than that of homopolymers.

(Received June 16, 1981)

1. 緒 言

種々の紡糸技術のうち混合紡糸は染色性や吸湿性の向上, 機械的, 熱的性質の改善などの点で比較的有效な手段として用いられている。一般の高分子を単独で溶融紡

糸して得られる連続繊維の直径は約 10 μ が下限であり, 皮革のように滑らかな風合を出すには繊維をさらに 1~2 桁以上極細化する必要がある。例えば非相溶な二つの高分子物質を混合紡糸することにより繊維中に分散した極細繊維 (fiber in fiber) を抽出することにより人工皮

革を製造する技術が開発され近年注目されている。

高分子混合系から得られる繊維として、2成分高分子が明確な領域に分かれている side-by-side (or half cylinder) 繊維や skin-core (or sheath-core) 繊維などの Bicomponent 繊維と連続したマトリックス中に他成分がフィブリル状に分散している Biconstituent 繊維の二つに大別できる¹⁾。

非相溶な二つ又はそれ以上の高分子を機械的に混合する場合の混合状態、混合粘度、相の変形機構は複雑で、これらの因子が極細繊維の形成に与える影響や可紡性について統一的に取扱った研究は少ない。本報において、ポリプロピレン/ポリスチレンの混合紡糸を全混合組成範囲にわたり行い、Biconstituent 繊維の形成機構を混合状態、極細繊維の形成、可紡性などの立場から研究した。

2. 実験

2.1 試料

アイソタクチック・ポリプロピレン(P.P) (宇部興産) とアタクチック ポリスチレン(PS) (旭ダウ)を使用した。試料の混合はチップを粉碎したもの同士と、チップ同士の2種類行い、その混合率はPP, PSの密度を0.9, 1.06 g/cm³として計算した体積分率で行った。

2.2 紡糸

紡糸装置は当研究室製²⁾の直径25 mmの Extruder とギヤポンプから成り、紡糸ノズルは0.5 mm, 4 hole である。紡糸温度は220, 230, 257℃の3種で行い、吐出量は約2.6 g/min・hole で冷却風は直交流, -2℃, 40 cm/sec で行った。

2.3 電子顕微鏡観察

試料をエポキシ樹脂で包埋し、液体窒素中で割断した。その割断面を日立製走査電子顕微鏡HSM-2型および日本電子製走査顕微鏡JSM-T200で観察した。さらにメチルエチルケトンでポリスチレンを溶解除去し、抽出したPPのフィブリルも観察した。

3. 結果および考察

3.1 溶融粘度特性

Melt Indexer より求めた一定剪断応力下 (1.97×10^5 dyne/cm²) のPPおよびPSの各単独ポリマーの溶融粘度の温度依存性を示したのが図1である。PSの粘度はPPよりも温度依存性が大きく、高温側ではPSの方がPPより粘度は低いが、低温側では逆にPSの方がPPより粘度は高くなり、約230℃付近で両ポリマーの粘度は等しくなる。溶融粘度特性は温度の外に剪断応力によっても大きく変化する。例えばPEとPSの場合、剪断

Fig. 1 Shear viscosity vs. reciprocal temperature.

応力の大きさによっても粘度の逆転が生じる^{3,4)}。そこで剪断応力依存性を調べたのが図2である。両ポリマーとも剪断応力とともに溶融粘度が直線的に減少し、一定剪断応力下では常に230℃付近でPPとPSの粘度の大きさは逆転する。図2に示した一点破線は本実験の紡糸において、ノズル内で生じる剪断応力の範囲である。

次にPP, PSを粉碎混合した場合の溶融粘度特性を

Fig. 2 Plots of shear viscosity vs. shear stress for PP and PS homopolymers at three different temperatures (220°C, 230°C, 257°C).

調べたのが図3である。この粉碎混合系の粘度特性は Melt Indexer (1.97×10^5 dyne/cm²の剪断応力下)により求めたものであり、実際に紡糸に用いたペレット同士の混合系の Extruder 内での混合粘度とは違うであろうが一つの目安となる。各温度での混合粘度は単純な下に凸の組成依存性を示し、測定温度が低い 220°C, 230°C では粘度の組成依存性は大きく、230°C では約 50/50 混合比の所に最低の粘度を示す。これに対し、257°C ではほぼ直線的に変化している。このような混合粘度の傾向は C.D.Han らの PP/PS 混合系の結果とも一致し、剪断応力を大きくしても全組成範囲にわたり単純に粘度は低下するのみである⁶⁾。温度が低くなると両成分の粘度は高くなり、両高分子間の界面で十分に応力伝達が出来なくなるため、下に凸の粘度特性が生じると考えられている^{6,7)}。またこの粘度/組成特性で下に凸になる原因として、両ポリマーの混和性、相溶性の悪さ⁷⁾、混合系のモルロジュー変化⁸⁾などに依存するとされているが詳しくは明らかでない⁹⁾。以上のような熔融粘度の温度、混合組成による変化は熔融紡糸時の繊維形成に大きな影響を与えると考えられ、次節において考察する。

Fig. 3 Viscosity of molten mixtures vs. composition.

3.2 混合状態

あらかじめ粉碎混合した試料と直接 2 種のペレットを投入し、本紡糸装置の Extruder 中で混合吐出させ混合状態を比較した結果、ほとんど差は見られなかった。図 4 は自由落下糸をメチルエチルケトンでソックスレーにより 10 時間 PS 成分を溶出させ、抽出された PP 成分の分率を紡糸する際に設定した重量分率に対してプロット

Fig. 4 Relationship between weight fraction of PP in extracts from the blend fibers and blending ratio.

したものである。両者の間に非常によい直線関係があり、これは本紡糸装置の Extruder による混合が十分に均一に行われている証拠の一つである。そこで以下の混合紡糸実験においては、ペレット同士の混合により行った。

図 5 に混合分率 (PP/PS) 50/50 の試料をノズルから自由落下させ、ノズルから 10 cm 下の所で水で急冷して採取した糸の断面の写真を示す。220°C の吐出温度の場合には PP が連続相 (海成分) に、PS が分散相 (島成分) になっている。257°C では逆に PP が分散相に、PS が連続相になり、その分散相の大きさも 220°C の場合より大きい。230°C では海/島が随処で交換し、分散する島中にさらに海成分を持つ 2 重海/島構造¹⁰⁾を示し複雑な様子を示す。PP, PS の粘度/温度特性 (図 1) によれば、220°C では PP が PS より粘度低く、257°C ではその逆になっている。このことは粘度の低いポリマーが粘度の低いポリマーを囲い海成分になりやすく^{1,3,10)}、230°C では両ポリマーの粘度が等しいため、はっきりした海/島構造が生じないためと思われる。すなわち、50/50 組成の場合の混合状態は主に各ポリマーの粘度差に依存し、より粘度の高い成分が分散相になり、ポリマーの相溶性に基づく界面張力にはあまり影響されないであろう^{1,3,10)}。

次に温度を一定にして (230°C) 組成変化をした際の海/島構造の変化を図 6 に示す。PS 組成が 60% 以上では PS が海成分に、PP 組成が 60% 以上では PP が海成分になり、50% 付近の組成比の所で海/島構造の変換が生じている。吐出温度が 220°C, 257°C においても 230°C の場合と同様の組成変化を示し、両成分間に粘度差が存在するにも拘わらず、組成比の少ない方が島になっている。これに対し、C.D.Han らが行った PE/PS 混合系では 25/75 の組成比になっても、PS の剪断粘度が PE より大きい場合には組成比の大きい PS 成分が島を形成

Fig. 5 Influence of extrusion temperature on electron microphotographs of transversal sections of extrudates obtained at 10cm from spinneret for 50/50 (PP/PS) blend polymer.

し³⁾, 我々の結果とは異なる。又 Vanoene らの行った同じ PE/PS 混合系においては¹¹⁾, 10/90 の組成比で PE は島になり, 繊維状に分散し, 90/10 の組成では PS が粒子状に分散している。この PS の粒子状分散も吐出温度が高くなると繊維状に変形し, 又分散相の分子量が小さくなる程分散相の粒子径は小さくなる。このように海/島を決める大きな因子として, 混合組成と溶融粘度比がある。海成分に対し島成分の溶融粘度が高くなると, 海/島構造の相変化は島成分の混合比がより高い所で生じるようになる¹⁰⁾。その分散粒子径は分散相の粘度が高くなるか, 又は組成比が多くなる程大きくなる。

このような混合高分子の機械的混合における海/島構造の変化を理論的に取扱ったものとして, R.G. Cox¹²⁾と H. Vanoene ら¹¹⁾のものがある。Cox は剪断応力下における液体粒子の変形を Newtonian として液体を取扱い, 液体の粘度比 $\lambda (= \mu_\alpha / \mu_\beta)$ と界面張力因子 $k (= r / \mu_\beta G a_\alpha)$ の二つの因子により説明した(但し, μ_α, μ_β は分散相と連続相の粘度, r は両相間の界面張力, G は局所剪断速度, a_α は分散相粒子の半径) k, λ とともに大きいと分散相は変形しにくく, k が大きく, λ が小さいと分散相は細かくなり, λ が大きくなると分散相は繊維状に変形しやすくなる。

これに対し, Vanoene は実際の高分子は粘弾性体であるとして, 剪断応力下における海/島間に働く界面張力 ($\gamma_{\alpha\beta}$) を (1) 式のように与えた。

$$r_{\alpha\beta} = r_{\alpha\beta}^0 + \frac{1}{6} a_\alpha (\sigma_{2\alpha} - \sigma_{2\beta}) \quad (1)$$

(ただし, $r_{\alpha\beta}^0$; 静的界面張力, a_α ; 分散相粒子の半径,

σ_2 ; 第 2 法線応力)

α 成分が分散相を形成するための条件は $r_{\alpha\beta} > 0$ であり, 一般に $r_{\alpha\beta}^0 > 0$ であるから, $\sigma_{2\alpha} > \sigma_{2\beta}$ であれば α 相は常に分散相として安定に存在する。いいかえれば, 弾性の高い高分子の方が島になり, 島成分の弾性が大きくなる程変形しにくくなる。(1) 式において, $r_{\alpha\beta}^0, \sigma_{2\alpha}, \sigma_{2\beta}$ の値が与えられれば島の臨界サイズが計算でき, 一般の剪断応力下における高分子混合系では 0.1~1 μ と推定出来る。

以上の二つの理論的取扱いには組成比による変化は考慮されていない。本実験の場合, 海/島構造の形成は 50/50 の組成の場合剪断粘度の大小で, 島の大きさは粘度比で説明出来る。自由落下系におけるノズル近傍でのダイスウェル (Die swell) は他成分が混入することにより単独ポリマーよりは大きくなる。この傾向は混合高分子の一般的特徴¹³⁾と考えられ, 粘性のみでは説明出来ず, 弾性項を考える必要がある。しかし, 組成変化に対する海/島構造の形成は粘性および弾性だけでは説明出来ない。海/島構造が組成によって決まるのは (2) 式で与えられる分散相全体の表面自由エネルギー F が最小値をとろうとするためである¹¹⁾。

$$F = \sum A_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} \quad (2)$$

ただし, $A_{\alpha\beta}$ は分散相の表面積, $\gamma_{\alpha\beta}$ は (1) 式で与えられる界面張力である。

以上のように高分子混合系の機械的混合における相分離機構と分散相の変形はある程度 Cox, Vanoene らの理論で説明出来るかも知れないが, 十分な実証データが少なく, さらに定量的に解釈しようとするときまだ大きな問

Fig. 6 The effect of blending ratio on the transversal sections of extrudates obtained at 30cm from spinneret and extrusion temperature is 230°C.

題が残されている。

3.3 極細繊維の形成

前節で述べた混合状態にある混合ポリマーを紡糸すると連続に粒子状に分散した成分がノズルから吐出され、大きな伸長応力を受けてフィブリル化すると考えられる。ノズルに出来るだけ近い所で試料を採取すれば粒子状あるいはフィブリル化初期に近い分散状態を観察出来る可能性がある。図7は吐出温度 230°C、混合比 20/80 のノズルからの自由落下糸をノズル直下 10 cm で採取した試料の横と縦方向の切断面と、海成分の PS をメチルエチルケトンで溶解し、抽出した PP フィブリルの写真である。図から明らかなように、PP のフィブリル化初期の状態が観察され、フィラメント全体の細化に伴ってフィラメント内のフィブリル (fiber in fiber) も変形すると

考えられる。そこでさらにノズル下 30 cm、100 cm、300 cm で採取した試料についてフィラメント断面内にあるフィブリル直径を測定し、度数分布図を作製したのが図8である。この分布を対数正規確率紙にプロットすると(図9)良い直線関係が得られ、フィブリル直径は対数正規分布しているとみられる。このように、自由落下糸の場合であるが、フィラメントの細化に伴ってフィブリルも細化しており、この関係を示したのが図10である。図中の破線はフィラメントの変形に対し分散相のフィブリルが全く同一に変形した場合であり、220°C、230°C の場合はこの傾きより小さく、257°C では大きい。傾きが小さいという事は連続相の変形より分散相の変形の方が小さい事を示している。ここで、220°C、230°C の場合は連続相 PS の粘度の方が分散相 PP の粘度より大

Fig. 7 Electron microphotographs of the extrudates produced at 230°C for 20/80 (PP/PS) blend fiber obtained at 10cm from spinneret.

Fig. 8 Relative frequency of PP fibrils in the extrudate of 20/80 (PP/PS) mixture obtained at different distances from spinneret.

きいため分散相は凝集しないと考えられる。さらに前節で述べたように、分散相の粘度が連続相より低い場合は分散相粒子は繊維状に変形しやすいはずである。そこで分散相の変形が連続相よりわずかであるが少ない理由として、繊維の細化冷却過程で両成分の粘度は高くなり、連続相の変形応力が分散相に有効に伝わらず前述したようなポリマー間の界面ですべりを起していると考えられる^{6,7,14)}。これに対し、257°Cの場合はデータが2点しかないが、連続相より分散相の方が変形が大きいという特異な現象を示す。この場合は、混合高分子がノズルから吐出された直後では連続相の粘度が分散相の粘度より低いため、分散相粒子は大きくなり、繊維の細化冷却に伴って図1に示したように粘度の逆転がPP/PS間で起る。このような粘度変化を伴う繊維の細化過程では大きな分散相粒子は細分化されるため¹¹⁾、連続相より分散相の変

Fig. 9 Plots of relative cumulative frequency of PP fibrils in a mixture of 20/80 (PP/PS) obtained at different distances from spinneret against diameter of PP fibrils.

化が見掛上大きくなるためと考えられる。事実、電子顕微鏡写真を注意深く観察すると、このような細分化した粒子が見られる。しかし、吐出温度が高く海の粘度が島よりかなり低いため、採取直後に島同志の会合が生じ見掛上粒子径がノズル直下の採取では大きく観察されとも考えられる。この点についてはさらに詳しい実験が必要である。

しかし、図10から明らかなように、吐出温度が高い方が同じフィラメント径に対し、フィブリル径は太くな

Fig. 10 Diameter of PP fibril in the filament of 20/80 (PP/PS) blend-polymer obtained at three different temperatures as a function of the filament diameter.

る傾向を示している。そこで、PSをメチルエチルケンで除去し、PPのフィブリル径と長さを求めてみるとノズル下 10 cm の所の試料では表 1 のようになる。吐出温度が高くなる程フィブリル径、フィブリル長とも大きくなり、分散相の体積が大きくなることがわかる。これは前述したように、分散相の粘度が連続相より高い場合は分散相の粒子サイズは大きくなり、逆の場合は粒子サイズ小さく分散する一般的傾向と一致している^{10,11)}。フィ

Table 1 The average diameters of PP fibrils and the distribution of PP fibril length in the filaments of 20/80 (PP/PS) blend-polymer obtained at 30cm from spinneret.

Extrusion Temp. (°C)	Average Diameter (μ)	Fibril Length (μ)	Fibril Volume (μ ³)
220	0.72	2-160	0.8-65
230	1.05	5-270 (Mean=58)	4.3-234 (Mean=50)
257	2.60	9-500	48-2655

Fig. 11 Plots of relative cumulative frequency of PP fibrils in mixtures of three different blending ratios extrude at 230°C and obtained at 30cm from spinneret against the diameter of PP fibrils.

ブリル径は混合組成比によっても変化し、図 11 に示すように、分散相の分率が増すに従ってフィブリル径も太くなっている^{10,16)}。

以上のようにフィブリル径は吐出温度と混合組成を適当に選択すれば制御することが出来る。例えば吐出温度 230°C、20/80 の組成をもつ PP/PS 混合高分子を 500 m/min および 3500 m/min で巻取ると、フィラメント径はそれぞれ約 80 μ、約 35 μ の繊維が得られる。その内部

Fig. 12 Fracture surface of 20/80 (PP/PS) blend fiber observed from melt-spinning at take-up speeds of 500m/min and 3500/min.

にあるフィブリル径は図12に示すように、それぞれ平均約550 Å, 400 Åに達する極細繊維が観察される。図12に示す繊維試料は液体窒素中で破断して得たもので、島成分PPの破断面はきれいな円形を示すのに対し、海成分PSの破断面はPPのフィブリルが抜けた穴の後がかなり変形して大きく観察される。PPのフィブリルはこの穴の中の奥に観察され、フィブリル径を測定しにくいので、便宜上PSの穴を測定して平均フィブリル径として算定した。その結果実際のPPの極細繊維径はこれらの値より小さいと思われる。ここで、海/島とも同一に変形すると仮定して、500, 3500 m/minの繊維内の極細繊維を推定すると460 Å, 200 Åとなり図12の結果とかなりよく一致する。さらに表1の値を用いて、紡糸過程で分散相繊維の細分化、凝集、さらにフィブリルの切断なども起らず、吐出直後から分散相粒子の体積は変化しないと仮定すると、500 m/minで巻取った繊維中の極細繊維の長さを推定すると約0.2~10 cm(平均2 cm)、3500 m/min繊維では0.3~19 cm(平均4 cm)となり、かなり長く、またそのアスペクト比(L/D)は $10^6 \sim 10^7$ 近くにも達する。

3.4 可紡性

熔融紡糸の可紡限界として、フィラメントが頻繁に糸切れせず連続的に巻取れる紡糸速度で評価した^{3,8)}。吐出温度230℃の場合、PP, PSの両単独ポリマーは4000 m/minまでしか可紡性がないのに対し、10~20%程度他成分ポリマーを混合すると、4500~5000 m/minまで紡糸することが出来る。さらに混合組成を多くした中間組成範囲では逆に可紡性は3500 m/min程度まで低下する。吐出温度257℃の場合、PP, PSの各単独ポリマーはそれぞれ6000 m/min, 5000 m/minまで連続的に紡糸出来るのに対し、組成比70/30~40/60の中間組成範囲では、溶融体が雨だれ状に落下し全く紡糸出来なかった。220℃では、溶融粘度が高くなるため、全体に紡糸出来る巻取り速度は低下するが、50/50の組成比でも2000 m/minまで紡糸出来る。

単独ポリマーの場合の可紡性は吐出時の溶融粘度に大きく影響される。混合系の紡糸の場合には図3に示すように剪断粘度は単純な変化しかせず、吐出温度257℃、中間組成域で全く紡糸できないことの説明が困難である。Hanらも混合系の可紡性は剪断粘度に関係せず、伸長粘度により決まるとしている⁹⁾。257℃の場合、中間組成域では紡糸過程での温度降下によりPP/PS間の粘度の逆転による相の逆転というモルホロジー変化が起り可紡性に大きく影響を与えていると考えられる。高分子混合系において、安定に高速まで溶融紡糸出来る条件は、吐出時において、各成分の粘度が出来るだけ等しく、紡糸過

程中に相変化など出ないことである。

4. 結 論

ポリプロピレン/ポリスチレンの非相溶な2成分混合系において、吐出温度を変え、全混合組成範囲にわたり溶融紡糸を行い、極細繊維の形成機構について研究した結果、以下の知見が得られた。

1. PPとPSの剪断粘度は温度230℃付近で逆転し、剪断応力を変えてもこの傾向は変わらない。これに対し、混合系の剪断粘度は下に凸の組成依存性を示す。

2. 混合組成(PP/PS)50/50の場合、粘度の高い成分が分散相になるが、吐出温度を230℃にすると両成分の粘度が等しくなるため、連続相/分散相が複雑に入り組み2重海/島構造の様子を示す。

3. 温度を一定にして、PP/PSの組成比を変化すると、両成分の粘度差には関係なく、組成比の少ない成分が分散相になる。

4. 20/80組成の繊維形成において、PP(分散相)の粘度がPS(連続相)の粘度より高い吐出温度(230℃以下)ではPPの変形はPSの変形に伴って均一に変形するが、その変形量はPSの方がわずかに大きい。これに対し、PPの粘度がPSより低い場合の吐出温度(230℃以上)ではPPの方がPSより変形は大きくなる。

5. 20/80の混合系を500 m/minおよび3500 m/minで紡糸すると、フィラメント径はそれぞれ80 μ, 35 μとなるが、繊維の内部に分散した極細繊維は太さ約550 Å, 長さ約2 cmのフィブリル、太さ約400 Å, 長さ約4 cmのフィブリルがそれぞれ得られると推定される。

6. 混合系の剪断粘度特性は可紡性には影響がなく、両成分の粘度が等しくなる230℃において、可紡性は一番良い。さらに10~20%程度他成分を混合した方が単独で紡糸するより可紡性は上昇する。

文 献

- 1) J. A. Manson, L. H. Sperling; *Polymer Blends and Composites*, Plenum (1976)
- 2) 清水二郎, 島海浩一郎, 玉井研一郎; 繊維学誌, **33**, 208(1977)
- 3) C. D. Han, Y. W. Kim; *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2589 (1974)
- 4) C. D. Han; *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1875 (1975)
- 5) C. D. Han, C. A. Villamizar, Y. W. Kim; *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 353 (1977)
- 6) M. A. Nawab, G. Mason; *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1712 (1958)
- 7) 後藤邦夫; ポリマーブレンド, 日刊工業新聞社 (1970)
- 8) Y. W. Kim, C. D. Han; *J. Appl. Polym. Sci.*,

- 21, 515 (1977)
- 9) G. V. Vinogradov, B. V. Yarlykov, M. V. Tsebrenko, A. V. Yudin, J. I. Ablazova; *Polymer*, **16**, 609 (1975)
- 10) 高分子学会編, ポリマーアロイ基礎と応用: 東京化学同人, p.374 (1981)
- 11) H. Vanoene; *J. Coll. Int. Sci.*, **40**, 448 (1972)
- 12) R. G. Cox; *J. Fluid. Mech.*, **37**, 601 (1969)
- 13) H. P. Schreiber; *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2501 (1974)
- 14) 浅田忠裕, 深尾年樹, 田中 浩, 小野木重治: 材料, 17, 59 (1968)
- 15) A. Aref-Azar, J. N. Hay, B. J. Marsden, N. Walker; *J. Polym. Sci., Phys.*, **18**, 637 (1980)
-