特集

高分子フィルムの微細構造と物性

宮坂啓象

はじめに

高分子フィルムは従来バリアー材料、ベースなどの構造材料としての使用が主であったが、今後は色々の機能をもつフィルムが使用されるようになるであろう。そのような事情の下で、与えられた課題について総説をうまく書くことは大変難しいことであり、再三、再四考えた結果、非常にクラシックではあるが、主として構造材料的に使われる汎用性フィルムについてその高分子としての微細構造を主として延伸との関係に視点を据えて記述しようと考え本稿に至った。著者からみても誠に不満足なものではあるが、非力の致すところで読者の寛容をお願い致したい。

1. 一軸延伸と二軸延伸

一軸と二軸延伸の区別は単に一方向にのみ延伸を加えたか二方向に加えたかということではつかない。フィルムのように幅が広く、厚さが小さいという高い寸法の異方性をもつ場合は、一方向にのみ延伸しているのに結果的には二軸延伸が行なわれたことになるのが普通である。断面が異方性をもつと延伸によって生ずる断面内収縮に異方性が生じ、厚さの収縮率は幅のそれに比してはるかに大きくなる¹⁾。延伸倍率を λ_1 、幅の倍率 λ_2 、厚さの倍率 λ_3 との間に大体 $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$ 、 $\lambda_2 = \lambda_3$ 、したがって $\lambda_2 = \lambda_3 = 1/\sqrt{\lambda_1}$ の関係が成り立つときが等方的変形である。実際には λ_3 は $1/\sqrt{\lambda_1}$ よりもはるかに小さい値をとる(一軸延伸の場合)。はなはだしい場合には、 $\lambda_2 \approx 1$ で、 $\lambda_3 \approx 1/\lambda_1$ に近い場合すらある。このことは、積極的には延伸していないのに、幅の方向に $\lambda_2 \div (1/\sqrt{\lambda_1})$ 倍の仮想的延伸が行なわれたことを意味する。このような事情で、一軸延伸は実際には仲々むずかしい。事実、可能

な限り一軸延伸が望ましいと考えられる偏光板フィルムの製造などでも実際には二軸的な延伸になっているのである。

以上のことから多くのフィルムは2軸延伸的な操作を仮想的にも、実際的にも受けていることになるが、二軸と一軸とはどのような差異があるのかという問題を考えてみる。延伸前の材料が結晶性か非晶性であるかは延伸の素過程に大きい差異を生ずるが、結果としてできたフィルムの基本的な構造は類似している。一般的には、結晶のもっとも滑りやすい面がフィルム面内に平行に配列し、分子鎖の配向は二軸延伸の程度によって面内で異方性をもつ。次の二つの例を考えてみる。第一は、二軸配向物でも多くの場合に小角X線散乱に長周期干渉ピークが現われることである。長周期構造はかなりの数(すくなくとも5個程度以上)の結晶が非晶相をサンドイッチした形で分子鎖の方向に一次元の格子を作り配列したものである(5個は目安であるが、すくなくともピークがひろがってしまう。融液からの結晶化などでは、長周期を作るラメラの数は5~6枚程度であるとする報告²⁾がある)。一軸配向物では長周期の方向は全て揃って延伸方向に配向しているが、二軸延伸物ではフィルム面内に分布しており配向の様子こそ相異はあるが、その構造の要素が一次元の長周期構造であるという点で一軸と二軸の差はない。第2の例は、架橋天然ゴムの二軸伸張下の結晶化速度のアブラミの式による解析では³⁾、一軸伸張下の結晶化と同様に単調に成長の次元が一次元に接近し、結晶化速度も著しく増大するという結果である。これは二軸に伸張されている場合でも、局所的にはそれぞれの方向での一次元的な構造が発生していることを示唆している。生成する結晶は平面ジグザグ鎖がフィルム面に平行になるような配向をとる。この結晶面はPETではベンゼン環をふくむ面⁴⁾、ナイロン類では水素結合シートを含む面となる。

以上のことから基本的には一軸と二軸配向物の構造要素は一次元的であるという点で区別できないと考えてよい。もちろん、その一次元構造要素がどのように集合しているかという問題は次に残る。なお、天然ゴムの結晶

Structure and Physical Properties of Plastics Films

KEIZO MIYASAKA

Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology

東京工業大学工学部 (工博)

化ではジグザグ平面がフィルム面に平行になると述べたが、これは極めて合目的であり、自然現象のもつ合理性をかいま見る思いがする。フィルムのタテとヨコを固定して結晶化させる場合に、結晶化による体積収縮は厚さの減少によってのみ得られる。板状の分子は、その薄い方向(厚さ)に積層した方が試料の厚さの減少にもっとも有効に寄与できるのである。この結晶の配向については、すでに結晶化が充分に進行しているフィルムの延伸の場合には、上述の激しい厚さの減少を生ずるためには延伸の素過程を結晶の塑性変形として捉えたときは結晶の滑り面がフィルム面に平行になる形が有利であり、また、その素過程を融解・再結晶として捉える場合には天然ゴムの結晶化とのアナロジー、または融解・再結晶化の前駆段階としての塑性変形及びそれを核としての結晶化を

注(1) 長周期構造について

上述のように結晶性高分子の多くは長周期構造を作り、X線小角散乱のピークの出現によって確認される。ところが、セルロース(天然、再生とも)やPANは小角散乱にピークが現れない。セルロースを重水に接触させると重水が浸入したところではHとDの変換が生じる。Dの中性子散乱能はHよりはるかに大きいので、このように重水素化して中性子小角散乱を測ると天然セルロースでは現れないが、再生セルロース繊維では明らかなピークが出現しそのピークから求める長周期は通常の合成高分子の値と類似のものであることがFischerらによって確かめられた⁵⁾。PANは200℃以上の熱処理によって長周期干渉ピークが現われることがわっている⁶⁾。これらの事実は、再生セルロースやPANにおいても結晶と非晶が積層した長周期構造を作っていることを示唆しているが、問題はX線小角散乱にピークがなぜ現れないかということである。たまたま、結晶と非晶の密度差が小さいために長周期構造が存在するのにSAXSにピークをもたないものにP4MP1があるがその場合にはSAXS測定を高温で行なって密度差を大きくすることによってピークを出現させることができる⁷⁾。この問題の解決は二つの物質の微細構造の本質にかかわるもので今後の検討が待たれる。PANおよびセルロースについての比較的最近の論文を文献8)および9)に示す。

(2) 湿式での成膜における構造発生

上述の再生セルロース、PANなどの外にPVA、または最近のエンジニアリングプラスチックの成膜などで溶液にしてキャストする場合がある。そのときには最初の均一な溶液から濃度の変化などに伴って相分離を生じ、それに伴って形成された組織が成形後の重要な構造単位となる可能性は高い¹⁰⁾。フィルムがそのまま使われる場合はもちろん、延伸などの処理を経て使われる場合でも、このキャストの際に生成したフィブリル状の構造はその物性に大きい影響を与えるものと推定される。例えば、水溶液でキャストしたPVAフィルムを熱処理してその水膨潤性を大幅に変えたときに、それらのフィルムの結晶化度や長周期構造にはそれほど大きい変化はみられないことなどは、このフィブリルによる網目構造を考えないと説明が難しいようである¹¹⁾。

考えてもこの型の結晶の面配向の発生は合理的である。以上の結果、結晶が分子鎖方向と特定の結晶面の二つの方向を揃えて作る長周期構造に対応する微小なテープ状の要素が平面内ではばらまかれたような構造が非常に粗っぽいのがフィルムの微細的な基本構造と考えてよいであろう。テープの長さの方向(長周期の方向)の面内での配向分布は二軸延伸の程度による。

2. 延伸と力学的性質

結晶性高分子フィルムの多くは延伸される。その目的は言うまでもなく分子配向を与えることである。このために、延伸と分子配向の研究はおびただしい数があり、また、延伸の過程でどのような構造の変化が起るのかという機構に関する研究もまた非常に多くなされて来た。前述のように、二軸延伸であっても基本的には一軸延伸と類似のことが各局所において生じている。この種の研究は現在でも行なわれているが、その主要なものは既に1960年代になされている。ここでは、比較的まとまっているit PPについてのSamuelsの研究¹²⁾、Dumbeltonら¹³⁾のPETについてのデータを構造量と物性の相関という視点で解析したSamuelsの研究¹⁴⁾、溶融紡糸・熱延伸による高ヤング率化したPE繊維についての構造と物性の相関に関するWuらの研究¹⁵⁾、it PPの延伸に伴う種々の性質(動的粘弾性¹⁶⁾、溶媒の吸着性¹⁷⁾、パルスNMRのスピン緩和時間¹⁸⁾、スピンプローブによるESR¹⁹⁾の総合的な一連の研究を挙げておく。なお、WardらのグループによるPETの屈折率、偏光蛍光、X線回折等による分子配向性とヤング率の相関を示した研究も興味深い²⁰⁾。

Samuels¹²⁾は、結晶と非晶をおしなべて平均した配向度 $f_{AV} \equiv \beta f_C + (1-\beta)f_{AM}$ (β は結晶化度、 f_C と f_{AM} は結晶と非晶の配向度)とヤング率、降伏応力、歪、等とよい相関があること、 f_{AM} は延伸率の対数や非常に低速で延伸した試料では強度とも直線関係をもつことなどが見出されている。さらにPETについてのSamuelsの解析¹⁴⁾では、非晶の配向度 f_{AM} に破断強度の対数が比例していること、非晶化度 $(1-\beta)$ と f_{AM} の積 $[(1-\beta)f_{AM}]$ が熱収縮率やX線小角散乱の長周期干渉散乱強度 I の平方根 $\sqrt{I}$ と直線関係があることを見出している。熱収縮率は正の相関が、 $\sqrt{I}$ は負の相関が見出されている。小角散乱の強度が非晶の配向度(延伸によって生ずる)と関係していることを指摘した点で興味深い。Wuら¹⁵⁾は高延伸の場合のみを扱っているのであるが、その強度やヤング率は、 f_C や f_{AM} 、結晶の大きさ等との相関はうすく、ただ小角X線の長周期干渉ピークの積分強度との相関が強く、それが弱いほど強度やヤング率が大きいことを示

した。小角X線散乱強度は結晶と非晶の密度差の2乗に比例するが、強度の低下は、(イ)延伸による結晶の乱れの発生による結晶密度の低下、非晶密度の増加、(ロ)高延伸では長周期構造そのものの消滅・厚い結晶への転移という高延伸特有の機構の二つが関与している。(イ)の機構ではとくに非晶密度の向上は f_{AM} の増大によって生ずるものであり、これが上記の力学的性質と関連するものと思われる。なお、小角X線散乱の長周期ピークの強度が染料の拡散と密接に関係しているということは、喜多村らによって指摘されている²¹⁾。また最近、話題になっているPEの超高延伸による超高弾性率材料でもこれは極めて重要な構造指標となってきた²²⁾。Choyらの一連の研究では力学的 $\tan \delta$ 、常温で非晶化度で基準化した単位重量当りの非晶へのトルエンの吸着量、110℃におけるプロトンのスピン-スピン緩和時間 T_2 、スピン・プローブの回転運動の相関振動数はともに延伸率の増大に伴って減少しており、これは非晶の延伸によるパッキングの向上に伴う硬化によると指摘している。ただ、一つ疑問が残るのは、なぜ非晶のパッキングが向上して運動性が低下すれば、溶媒の吸着量が減らねばならないのかということである。

さて上で引用した、SamuelsとWuの結果は、分子の配向度がヤング率と相関をもつか否かで全く反対な結論を与えている。Wuの結果は、さらにPEの高延伸物では、延伸率に対して f_c や f_{AM} が非常に高い値で飽和してほとんど変化しないのに、一方、そのヤング率は依然として大きく増加するということは通常みられる事実でも裏づけられる。Samuelsの結果もまた正しいことは、常識となっている。この一見むじゅんする結果は、我々が延伸の効果を考えるときに留意しなければならない重要な点を指摘している。分子配向度はヤング率を決める重要な因子であるが、他にも重要な因子が存在し、延伸率が比較的低い場合(通常の高分子フィルムや繊維におけるような)には、分子配向が顕著に変わり、後者の因子の効果は顕在化しない(実際にはその寄与は相当に大きいと想像されるが、その寄与は大きい変化を示す分子配向度の功績に帰している)。高延伸域では分子配向度はほとんど極限に達すると、後者が顕在化して、その出番が来る。このために分子配向以外の延伸によって生ずる構造の変化に気がつくことになる。

この分子配向以外の構造の変化としては、結晶の細分化がもっとも重要なものである。この細分化は、結晶の塑性滑りによるものと、融解・再結晶化によって生成する結晶は大きく成長できないことによるもののいずれによっても生ずる。細分化された結晶はそれ自体歪硬化現象を生じると同時に、細分化した結晶の充てんによる歪

硬化現象を生ずる。これらがみかけ上のヤング率の増加を生ずる。弾性変形と塑性変形を混同した乱暴な考えのようにみえるが、微小な変形ですら、我々は厳密に弾性変形と塑性変形を区別するのは困難である。S-S曲線の初期勾配からヤング率を決めるが、初期であることを免罪符にして、それを弾性変形とみなしているに過ぎない場合がすくなくない。細分化と同時に、とくに高延伸域では、長周期構造が消滅して伸び切った厚い結晶への転移が生じているようである²²⁾。これもまたヤング率の増加に著しく効果的であり、非晶の配向の増加によるヤング率増加の寄与などはこれと比較すれば問題にもならない。以上のことは、ヤング率と言えはすぐ分子配向を考え、また、延伸と言えは分子配向のみに目を奪われることの視点の狭さを警告しているように思える。なお、通常の延伸域でも、上述の融解・再結晶化の機構がすくなくとも一部では生じていることが重水素化したPEの延伸の中性子小角散乱で確認されている²³⁾。延伸の非晶相への効果として、ガラス転移点が延伸率の関数として測定されている報告があるが²⁴⁾、この場合には延伸によって結晶化も進行しているので、結晶化の効果も重なっている。配向によって結晶化速度は著しく増大するが、PET繊維についての配向効果の検討の報告の最近の一例を示して置く²⁵⁾。

3. 延伸と吸着・透過性

フィルム材料にとってはバリアー性、またはその逆の選択透過性は非常に重要な性質である。したがって、機能としてみたこの透過性や吸着の研究は非常に多い。ここでは最近の報告の二、三を紹介して置く。Holdenら²⁶⁾はヘリウムと酸素の高度に配向したPEフィルム中での透過係数と拡散係数を検討し、非晶化度で基準化した溶解度は不変であること、拡散係数は延伸によって著しく低下することなどを示し、延伸による構造の変化との関連でこれらの結果を討議している。一方、NGら²⁷⁾、Decandia, Peterlinら²⁸⁾は、トルエン、メチレンクロライドという溶媒分子を用いて、PEの延伸または延伸・熱処理の効果を検討している。いずれの場合にも、溶解度は非晶化度で基準化した後も、延伸によって顕著に低下すること(文献17も同じ傾向)を報告している。

拡散係数はこの場合にも延伸によって顕著に低下する。

延伸による拡散係数の低下は、(イ)拡散の道筋となる非晶相の自由体積分率が延伸による非晶鎖のパッキングの向上のために減少すること、(ロ)結晶の細分化による道筋の複雑化による効果の二つによると考えられる。(ロ)の効果はもうすこし説明を要するかも知れない。非晶相の大部分は結晶にサンドイッチされた型で長周期にくり

こまれている。したがって、物質の透過は長周期に対してほぼ直角の方向に沿って生ずるために、隣接する長周期構造(フィブリルと呼んでもよい)を次々と横切って進むことになる。物質が一定の距離を進むのに結晶の横幅が大きいほど横切るべき長周期構造(フィブリル)の数はすくないので透過速度は大きくなる。これは、次の長周期構造に移るのに平均してある時間損失をもつと考えられるからである。これはある種の曲路率である。なお、曲路率をもっと狭い意味にとり、道筋の透過方向となす角度の効果のみを考える場合もあるが²⁸⁾、それだけでは不十分で、ここで述べた結晶の横方向の寸法の効果はかなり大きいものである²⁹⁾。既に前節で述べたように、延伸によって結晶は細分化する傾向があるので、この機構による拡散速度の低下を必然的に生ずることになる。なお、延伸によって溶解度が増す場合もある。すなわちPEへの蛍光染料の吸着実験では延伸によって吸着量が著しく増大する³⁰⁾。その原因としては非晶の配向によるエネルギーの増加が考えられているが現在では、むしろ結晶の界面での染料の吸着の効果がこの原因ではないかと考えられる。PETへの分散染料の吸着が結晶表面にかなり優先的に生じていると考えられる結果、およびそのような考え方による整理が文献31)になされている。

4. 延伸と中性子小角散乱(SANS)

SANSの原理はSAXS(X線小角)のそれと全く同じであり理解しやすい。中性子散乱能はHに比べDは桁違いに大きいので、重水素化した試料を作り、これを微量、通常の試料に混入して、前者からの情報をひろうという方法が一般化している。重水素化したPP³²⁾とPE^{33,34)}についての結果では、延伸倍率とSANSからの分子一本の伸び率を比較すると後者は非常に小さく、巨視的な試料の変形率と内部の微視スケールでの変形が相似したものであるとするいわゆる“Affine”変形の仮定は全く成り立っていないことが見出されている。また、重水素化物は結晶化に際して集合する性質があることがSANSから求まる慣性半径が異常に大きいことから推定されている(添加量が非常にすくなければ集合する機会は失われる)。ところがこれを延伸すると、急激な集合の崩壊が生じる。この崩壊が生ずることは、延伸の途中で、一諸に作っていた結晶が融解して別々な結晶に分れて再結晶化して行くことに対応するものと考えられている。逆にこれは融解・再結晶化の機構を裏づけているものとみることでもできるのである。最近、重水素化PETが合成され³⁵⁾、同様なSANSが調べられているが、上述の分子の集合の形成および、エステル交換反応が生じていることが結論されている。

5. 広幅NMRと構造

広幅NMRは最近では余り扱う人が減って来ているが、フィルム構造について有益な知見を与えて来た。北丸ら³⁶⁾は微分スペクトルを広幅(結晶)、狭幅(純液相)の外に中間幅の三つの成分に分離できることを示し、第三の成分は非晶であるが配向や結晶の存在によって運動性の低下した状態が一部で出現していることに対応していると推論した。Wardら³⁷⁾はPET延伸物の広幅NMRの異方性を検討し、トランス部分は高度に配向しておりゴーシュ部分は無配向であることを見出している。Egorovら³⁸⁾は繊維材料を伸張すると狭幅成分が減少することを見出し、ナイロン6繊維について狭幅成分の分率を伸張率と温度についての二次元マップとして画いている。彼等はこの変化は“tie”鎖の伸張による運動性の低下によるものと理解している。伸張されると運動性が低下するのか、伸張されることによって“tie”鎖間のパッキングの向上することが運動性の低下の原因であるかは問題が残るが興味ある結果である。PETフィルムについての延伸や熱処理の効果についての報告も興味深い。

6. パルス法NMR

この方法についての成果は西の総説³⁹⁾があるので、その後のものに限ると、田中⁴⁰⁾はPPについて広幅パルス法によって T_1 、 T_2 を測定し、延伸によって T_1 の長時間成分 T_{1l} は増加し、非晶に対応する T_{2a} が減少することを見出し、延伸により非晶の運動性に变化を受けていることを示している。Spiess⁴¹⁾の T_g 以上の温度でのPEの分子運動性は非晶性高分子のそれに比較して低いという結果は結晶の存在が非晶相の運動性への影響を与えていることを示している。伊藤らは固相押しPE⁴²⁾、延伸PP⁴³⁾について、2個～3個の T_2 が観測されるが、非晶に帰属される T_{2a} が延伸などに顕著な依存性を示すことを見出している。FID曲線が $\exp(-t/T_{2i})$ の形の場合は容易に T_{2i} が求まるが、そうでない場合には、 $\exp[-(t/T_{2i})^{\mu_i}]$ として μ_i を適当に決めて T_{2i} を決めることが有用であり、その μ_i が一つの特徴量として扱えることを示している⁴⁴⁾。

7. 表面と内部の構造の差異

ATR赤外スペクトルによる高分子フィルムの表面の組成や配向などの構造解析がFTIRの普及と相俟ってとり上げられている。Tshmelら⁴⁵⁾は、(イ)PVAフィルムについて表面のOHは内部に比して約15%すくないこと、ナイロン6についても幾分その傾向がみられること、(ロ)フィルム表面への分子配向は表面の方が高いこと、

(ハ) PVA未延伸フィルムでは表面のトランスコンフォメーションは内部に比較して約一桁小さいこと、しかし延伸するとそれが急激に増加することなどを報告している。一方Mirabella⁴⁶⁾の一軸および二軸延伸PPフィルムでは表面と内部の差はデータのばらつき程度であり、ITOら⁴⁷⁾の共押し出しPETフィルムでも同じような結果である。これらの結果はATR法の方法の限界を示しているのかも知れない。

文 献

- 1) 岡部隆康他, 高分子化学, **27**, 350 (1970)
- 2) K. Kaji, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., (1985)
- 3) R. Oono et al, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **11**, 1477 (1973)
- 4) A. Hoffenburger, *J. Polym. Sci.*, **17**, 289 (1960)
- 5) E. W. Fischer et al, *Macromolecules*, **11**, 213 (1978)
- 6) G. Hinrichsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3305 (1973)
- 7) T. Tanigami et al, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **19**, 1865 (1981)
- 8) 例えば, 中山 他, 織学誌, **33**, T-139, T-147 (1977), S. B. Warner et al, *J. Mater. Sci.*, **14**, 1893 (1979), A. K. Gupta et al, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **18**, 1125 (1980), *ibid*, **21**, 2243 (1983)
- 9) 今 博史他, *Polymer Preprints, Japan*, **34**, 780, 781 (1985)
- 10) 例えば, M. Komatsu et al, 織学誌, **40**, T-158 (1984)
- 11) Y. Kojima et al, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2401 (1983), *ibid*, **30**, 1617 (1985)
- 12) R. J. Samuels, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B4**, 701 (1970)
- 13) J. H. Dumbelton et al, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **228**, 54 (1968), *J. Polym. Sci.*, A-2, **7**, 667 (1969), *Polymer*, **10**, 539 (1969)
- 14) R. J. Samuels, *J. Polym. Sci.*, A-2, **10**, 781 (1972)
- 15) W. Wu et al, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **18**, 751 (1980)
- 16) W. P. Leung and C. L. Choy et al, *Polymer*, **21**, 1148 (1980)
- 17) C. L. Choy et al, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **22**, 707 (1984)
- 18) M. Ito, C. L. Choy et al, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **21**, 2299 (1983)
- 19) C. L. Choy et al, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **23**, 557 (1985)
- 20) D. I. Bower, I. M. Ward et al, *J. Appl. Polymer Sci.*, **28**, 1195 (1983)
- 21) 喜多村ら, 織学誌, **27**, 359 (1971)
- 22) 例えば, T. Yokokawa et al, *Polymer Preprints, Japan*, **34**, 111 (1985), *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, in press.
- 23) G. D. Wingall et al, *Polymer Commun.*, **24**, 354 (1983)
- 24) F. Rietsch, *Makromol. Chem.*, **184**, 2391 (1983)
- 25) P. Desai et al, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **23**, 653 (1985)
- 26) P. S. Holden et al, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **23**, 709 (1985)
- 27) H. C. NG, et al, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **23**, 973 (1985)
- 28) F. Decandia, A. Peterlin et al, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **23**, 1217 (1985)
- 29) 山崎 学, 東工大修士論文(ナイロン6への酸性染料の吸着速度の異方性の検討)
- 30) 日下部信幸他, 日化, 1165 (1972)
- 31) 酒井豊子他, 織学誌, **34**, T-475 (1978)
- 32) D. G. H. Ballard et al, *Polymer*, **23**, 1875 (1981)
- 33) D. M. Sadler et al, *Polymer*, **20**, 479 (1980), *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **21**, 309 (1983)
- 34) W. Wu et al, *Polymer*, **26**, 661 (1985)
- 35) W. Wu et al, *Polymer*, **26**, 655 (1985)
- 36) 北丸・堀井, 織学誌, **34**, P-103 (1978)総説
- 37) A. Cunningham, I. M. Ward et al, *Polymer*, **17**, 125 (1976)
- 38) E. A. Egorov et al, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **20**, 1089 (1982), *ibid*, **22**, 117 (1984), *Polym. Sci. USSR*, **24**, 77 (1982)
- 39) 西 敏夫, 高分子, **31**, 993 (1982)
- 40) H. Tanaka, *Colloid & Polym. Sci.*, **260**, 1101 (1982), *J. Appl. Polymer Sci.*, **27**, 2197 (1982), *ibid*, **28**, 1707 (1983)
- 41) W. H. Spiess, *Colloid & Polym. Sci.*, **261**, 193 (1983)
- 42) M. Ito et al, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **21**, 2299 (1983)
- 43) M. Ito et al, *Macromolecules*, **14**, 1779 (1981)
- 44) M. Ito et al, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **23**, 59 (1985)
- 45) A. E. Tshmel et al, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B21**, 243 (1982)
- 46) F. M. Mirabella J., *J. Polymer Sci. Phys. Ed.*, **22**, 1283, 1293 (1984) (EVAの組成について) *ibid*, **23**, 861 (1985)
- 47) M. Ito et al, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **21**, 389 (1983)

(昭和60年8月13日受理)