(昭和60年12月11日受理)

ポリエステル／ポリエーテル型ブロックコポリマー フィルムの変形による微細構造変化

山形大学工学部 増子 徹・森田伊智朗*・米竹孝一郎

FINE-STRUCTURAL CHANGES IN DEFORMED POLYESTER/ POLYETHER BLOCK COPOLYMER FILMS

By Toru Masuko, Ichiro Morita and Koichiro Yonetake

(Faculty of Engineering, Yamagata University,
Yonezawa, Yamagata, 992)

Poly(tetramethylene terephthalate)(4GT)-poly(tetramethylene oxide)(PTMO) block copolymer films were annealed at various temperatures ranging from 130–190°C or drawn at 25°C with draw ratios ranging from 1.0–7.0. The morphological changes in these films have been investigated by x-ray diffraction. In the annealed sample systems, the long period (L_p) and the crystalline size (l_{010}) increase with increasing annealing temperature (T_a). No triclinic β form of the 4GT crystals is observed in the drawn films in the experimental range of draw ratios, although triclinic α form of an unoriented 4GT homopolymer film was transformed into the triclinic form with a small elongation of the film. The microfibril model can be applied to the deformation process of this block copolymer. The small-angle x-ray scattering patterns of the relaxed samples show four point scattering diagrams. The microfibrils in the relaxed films may be rotated or bent by contraction forces of extended intermicrofibrillar-tie chains.

(Received December 11, 1985)

1. 緒 言

ポリ(ブチレンテレフタレート)(4GT)/ポリ(テトラメチレンオキサイド)(PTMO)ブロックコポリマーは、図1のような化学構造を有し、この中で sequence 長が揃った4GT成分(ハードセグメント)が結晶化してラメラ状微結晶を形成するとされている¹⁾。又結晶し得ない4GTは、ガラス転移点(T_g)の低いPTMO(ソフトセグメント)と共に混在して非晶相を形成し²⁾、結局このセグメントタイプブロックコポリマーは二相分離構造を呈する。微結晶は、このような複合構造の中で物理的架橋点として作用するので、ソフトセグメント含有量の多い

Fig. 1 Structural formula of poly(tetramethylene terephthalate)-poly(tetramethylene oxide) block copolymer.

コポリマーはゴム状特性を示す³⁾。このブロックコポリマーに関しては、その球晶構造等に関する形態学的観察^{4,5)}、あるいは結晶化と融解挙動^{6,7)}、動的粘弾性^{8,9)}や誘電緩和特性^{10,11)}、ペネトラント拡散性¹²⁾、または¹³C-NMRによる分子運動性^{13~16)}の研究がなされているが、その変形に伴う微細構造変化¹⁶⁾についてはあまり詳しく知られていない状況にある。最近、松生ら^{17,18)}は、この種のコポリマーフィルムを変形する時に見られる複屈折や小角光散乱像の変化に関して興味ある報告を行なっている。

*現在の所属：東洋紡績(株)総合研究所，滋賀県大津市堅田2丁目

Present address: Katata Research Center, Toyobo Co., Ltd., Katata 2, Ohtsu, Shiga 520-02

本研究では、4GT/PTMOの重量比を変えた三種のコポリマーフィルムを室温で延伸して自由収縮させた後、80℃で分散染料を平衡染色した試料において観察されるX線散乱像を検討し、それより推定される染色フィルム内の微細構造変化を述べる。これらの変形フィルムが示す平衡染色量変化とフィルム構造特性の関係については、次報において詳細に検討を行なう¹⁹⁾。

2. 実 験

2.1 試 料

三種の4GT含有量の異なるメルトキャストフィルムを東洋紡(株)総合研究所より提供された。これらフィルム中の4GT重量分率、 T_g を表1に示した。これらのブロックコポリマーは、1,4-ブタンジオール、ジメチルテレフタレート、ポリテトラメチレンエーテルグリコールの melt-transesterificationより得られたもので、PTMO分子量は約1,000、全体の分子量はいずれも25,000~30,000程度である。オリゴマーを除去するためエタノールを用いて24時間ソックスレー抽出を行なう事により、各試料を精製した。X線回折と密度測定の結果精製前後の構造変化は認められなかった。

Table 1 4GT-PTMO block copolymer films used.

Sample	A	B	C
Weight fraction of 4GT	0.345	0.514	0.712
Weight fraction of PTMO	0.655	0.486	0.288
T_g (°C)	-60	-51	-20
Film thickness (mm)	0.370	0.530	0.155

2.2 等方性フィルムの乾熱処理

未延伸フィルムの結晶化度並びに微細構造を変化させるため、真空中にて130~190℃の温度範囲において無緊張状態で24時間熱処理した。この時4GT含有量の最も少ないA試料は、130℃の熱処理により著しい比粘度低下が認められたために熱分解による分子量低下が生じていると判断し、等方的な染色用試料としては上記熱処理温度範囲で比粘度低下は認められないBおよびC試料を使用した。

2.3 延伸及び染色

精製した三種の供試フィルムより、 $5 \times 1 \text{ cm}^2$ の試験片を切り出した後、手動延伸器に取り付け、25℃において1 cm/minの延伸速度で所定倍率まで延伸を行なった。延伸倍率(λ)は $\lambda=1.0\sim 7.0$ である。延伸後試料が収縮しないように直径4.8 cmの真鍮製リングに固定し、平衡染色を行なった。使用した染料はC. I. Disperse Yellow 7 (Y-7)であり、その精製物20 mgを2500 mlの純水中にノイゲンHC(第一工業製薬)と共に溶解させ

Fig. 2 Preparation of drawn and fixed film. (F series sample)

て染色を調製した。この染色に上記の熱処理および延伸したフィルムを入れ80℃にて平衡に達するまで240時間染色した。染色実験中に試料収縮が生じないよう固定リングに取り着けたまま染色した延伸試料を、F系列試料とする(図2)。

又、延伸の後、延伸器を緩めて室温にて12時間放置することにより、十分に試料を弛緩させ、その後これを真鍮リングに取りつけて上記と同一条件で平衡染色を行なったものをR系列試料と呼ぶ。A試料フィルムを7倍まで延伸して弛緩させると $\lambda=1.8$ まで自由収縮し、また $\lambda=5.5$ 倍まで延伸したC試料フィルムは、 $\lambda=3.4$ まで自由収縮した。R系列の試料は染色後、リングよりはらずしも殆ど収縮しないので、これらの試料の λ は染色後に測定を行なった。染色後のフィルムを純水およびメタノールで洗浄し、デシケーター内で24時間乾燥させた。

2.4 密度測定並びに密度法結晶化度

2.4.1 密 度

塩化亜鉛水溶液の密度勾配管を用い、平衡染色した試料の密度を $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ にて測定した。特にF系列試料については、固定リングから外して密度測定を行なう際かなりの収縮を示すので、as-drawn状態における正確な密度が測定されていない。例えば、染色後のF系列試料の収縮性について述べると、7倍に延伸したA試料フィルムは固定リングから外した時、約5倍まで収縮し、また5.5倍に延伸したC試料フィルムは5.1倍まで収縮した。この事については、実験結果の項において更に議論する。

2.4.2 密度法による結晶化度の算出

密度法結晶化度(C_p)はWegnerら¹⁶⁾の方法に準じて、次のようにして求めた。

$$C_p = W_c \cdot W_H \quad (1)$$

ここで W_H は試料全体における4GTの重量分率であり、 W_c は結晶化した4GTの重量分率である。この W_c は次の近似式で表わされる。

$$V = V_{4GT}^c \cdot W_c \cdot W_H + V_M (1 - W_c \cdot W_H) \quad (2)$$

ここで V は試料の比容($=1/\rho$), V_{4GT}^c は4GT結晶相の比容であって, $0.7163 \text{ cm}^3/\text{g}$ ²⁰⁾と推定されている。 V_M は4GTとPTMOの混合相よりなる非晶の比容であって, 4GTの非晶化を考慮して(3)式のように近似される⁹⁾。

$$V_M = \frac{(1-W_C)W_H \cdot V_{4GT}^a + (1-W_H)V_{PTMO}^a}{(1-W_C \cdot W_H)} \quad (3)$$

ここで V_{4GT}^a は4GTの非晶の比容で $0.7813 \text{ cm}^3/\text{g}$ ²¹⁾であり, V_{PTMO}^a はPTMO非晶の比容である。後者についてはMasuko¹³⁾によって求められたこれらのコポリマーの V および $W_C \cdot W_H$ の値を(2), (3)式に代入することにより $0.9574 \text{ cm}^3/\text{g}$ という値を得たので, これを採用した。又, 体積結晶化度(C_v)は次式により求めた。

$$C_v = (\rho/\rho_c) C_p \quad (4)$$

ここで ρ_c は4GTの結晶密度で, $\rho_c = 1.396 \text{ g/cm}^3$ である²⁰⁾。

2.5 X線回折

2.5.1 微結晶の広がり測定

理学電機製X線回折装置 Rota Flex RU-3 型を 40 kV-100 mA で使用し, Ni でろ波した $\text{CuK}\alpha$ 線を用い染色後の試料について 2θ 方向の広角X線回折(WAXD)強度曲線を測定した。配向による影響を防ぐために固定リングに取り付けたまま試料を 1000 rpm の速度で回転させ, みかけ上試料を等方化した。このようにして得られたWAXD強度曲線より(010)面に垂直方向の微結晶の広がり l_{010} を Scherrer の式²²⁾より求めた。この時, 桜田²³⁾の方法に従って, 赤道から子午線間をデバイ環に沿って 10° の間隔ごとに 2θ 方向の散乱強度曲線を測定し, それらの曲線を重ねて得られた包絡線を非晶曲線とした。 α 形結晶の(010)面($2\theta = 17.3^\circ$)回折ピークについて積分幅を求める際には, それがガウス分布であることを仮定し, 重なり合う他の結晶面((011)面: $2\theta = 16^\circ$)との反射を散乱強度曲線上で分離した。

2.5.2 長周期像

小角X線散乱(SAXS)写真の撮影は理学電機製X線回折装置 RAD-rA を使用し, 50 kV-200 mA の出力から得られる $\text{CuK}\alpha$ 線を用い, カメラ半径 350 mm の条件にて行なった。2.6.1と同様にF系列試料の写真は固定リングに取り付けたまま撮影した。得られた SAXS 像の最大強度点間距離を測定することにより長周期(L_p)を算出した。

3. 結果と考察

3.1 熱処理に伴う等方的フィルムの微細構造変化

図3にBとC試料の熱処理温度(T_a)に対する C_v と

Fig. 3 Crystallinity (C_v) and long period (L_p) against annealing temperature.

C_v : ○ B sample; □ C sample

L_p : ● B sample; ■ C sample

L_p の変化を示した。両試料の C_v , L_p 値は, T_a の上昇と共に単調に増加する傾向が認められる。またハードセグメントの少ないB試料の L_p 値は, C試料のそれに比べて大きい。この傾向はZhuら⁷⁾やBandaraら²⁴⁾によって得られた結果と類似している。Bandaraら²⁴⁾は結晶化し得る4GTの sequence 長がほぼ一定であり, 多少共重合組成が変化しても微結晶ラメラ厚は約 40 Å であることを報告している。もしそのように製膜時における結晶化の際にラメラ厚が定まってしまうとすれば, ラメラ間に存在する非晶成分が多いものほどフィルムの示す L_p 値は本研究のように大きくなると考えられる。これと同様な現象は, シロキサン系ブロックコポリマーフィルムにおいても観察されている²⁵⁾。

又, T_a が高くなると共に, L_p の増加する現象は, Wegnerら¹⁶⁾によって観察された結果とはほぼ一致している。B試料では C_v , L_p とも 160°C を越えたとそれらの増加傾向は著しくなる。一方, C試料では 180°C から C_v , L_p の増加傾向が大きくなる。このように C_v と L_p の変化の傾向が互によく対応していることより, このブロックコポリマーにおいても高温熱処理を行なうとラメラの厚化が生ずるものと推定される。C試料と比較して, B試料はハードセグメントの含有量が少なく T_g が低いことから, コポリマー分子鎖セグメントの運動性は高いと考えられるので, B試料においては2次結晶化が比較的低い温度から始まるのであろう。 C_v に対する L_p

Fig. 4 Long period and crystallite size (l_{010}) against crystallinity.

L_p ● B sample; ■ C sample
 l_{010} ○ B sample; □ C sample

と l_{010} の変化を図 4 に示した。B, C 試料とも高い C_v 値の領域で L_p , l_{010} の増加傾向が大きくなるが, L_p に比べると l_{010} は著しく増加する。特に C 試料では顕著である。従って, 熱処理に伴う結晶化度の増加は C 軸の方向とそれに垂直な方向との両方向において微結晶が成長することに基づくと考えられる。熱処理 PE フィルム²⁶⁾, PE 単結晶マット²⁷⁾, 熱処理 PP フィルム²⁸⁾ および溶剤処理 PP フィルム²⁹⁾ においては, いずれも高結晶化度を示す試料内で生じた 2 次結晶化は C 軸に垂直な方向へ微結晶が成長するのではなく, むしろ微結晶ラメラの厚化に起因するところが大いと考えられた。しかし, このブロックコポリマーでは C 軸に垂直な方向における微結晶の成長も大きく結晶化度増加に寄与している。図 4 からわかるように, 高結晶化度領域においては L_p 値の増加が飽和する傾向を認めた。これは, 結晶化し得る 4GT の sequence 長がほぼ一定であるため, ラメラ晶の stem 長増加には限界がある事に関連していると思われる。

3.2 延伸に伴う微細構造変化

3.2.1 結晶変態

Yokouchi ら³⁰⁾ は, 未変形 4GT ホモポリマーの結晶構造が三斜晶 (α 形) である事を提案し, それが 12% 程度に延伸されるだけで結晶形が別種の三斜晶 (β 形) に転換すると述べている。本実験においては, 延伸した A, B, C 試料の繊維図形は高倍率延伸を行なってもすべて α 形に帰属され, β 晶の反射は観察されなかった。それより, これらのブロックコポリマー内では PTMO を主体とする非晶領域が延伸時における変形力の大部分を吸収してしまうため, 大変形を受けても結晶領域へ加わる

歪力は結晶変態を生じるほどに大きくないと判断される。

3.2.2 結晶化度の変化

図 5 に λ による C_v の変化を示した。F 系列試料の C_v はいずれも染色後に試料を固定リングより外して測定した密度を用いて算出した値であるから, それらの試料については密度測定時における最終的な λ 値に対して C_v をプロットした。三種の試料の F, R 系列とも結晶化度は λ と共に増加する傾向が認められた。特に C 試料を高倍率に延伸しても C_v はほとんど変化しないことがわかる。密度測定の際に後にのべるマイクロイドの中に塩化亜鉛水溶液が充分入らず, ρ の測定値が実際の値より低く現われている可能性も考えられる。

Fig. 5 Crystallinity of drawn and relaxed samples (F and R) against draw ratio.

△, ▲ A samples; ○, ● B samples;
 □, ■ C samples.

Open and closed symbols denote R and F series, respectively.

3.2.3 延伸試料における小角散乱像の変化

図 6 に延伸に伴う SAXS 像の変化を示した。F 系列においては 3 試料とも未延伸試料に観察されるデバイ環が延伸に伴い子午線上の二点像に変化する様子が観察される。最初ランダムに配列していたラメラ状微結晶は, 延伸に伴って系が次第に繊維構造を形成する過程でミクロフィブリル中に取り込まれ, 周期的なラメラ積層構造を形成することを考えると, 二点像化に対する説明は一応成り立つ。高延伸倍率においては赤道上にストリーク状の散乱が認められ, これは延伸によって延伸方向に

Fig. 6 Small angle X-ray scattering patterns.

A, B and C samples during drawing and relaxing processes.

対し平行方向に生じた回転楕円体状のマイクロボイドによる散乱と思われる。このボイド散乱はC試料ほど強く現われる傾向がある。

延伸によって I_{010} の変化する様子を図7に示した。延伸と共に I_{010} が減少することから、変形により微結晶が次第に破壊されて行くことが示唆される。しかし3試料共にF系列では、 $\lambda=2$ 付近まで I_{010} は減少するがそれ以上に変形が進んでもほとんど変化しない。このことより $\lambda=2$ 付近までで微結晶の微細化はほぼ完了するものと思われる。SAXS像をみると、F系列試料ではすで

に $\lambda=2$ 付近で子午線上に2点散乱像が観察され、かつボイド散乱が現われ始めていることを併せて考えると、この延伸倍率近辺においてマイクロフィブリルが形成されたと判断される。また $\lambda=2$ 以上では延伸に伴う L_p の変化もあまり認められないことから、この倍率以上に試料を延伸する場合、変形は主としてマイクロフィブリル間のすべりにより進行していると思われる。以上のことよりこのブロックコポリマーの延伸配向構造に対しては、ポリオレフィン系やポリエステルなどの結晶性高分子について考察されてきたPeterlin³¹⁾またはPrevorseckら³²⁾

Fig. 7 Crystallite size (l_{010}) against draw ratio.
(a) F series; (b) R series
Symbols are the same as for Fig. 5.

のマイクロフィブリルモデルを適用できると考える。

3.2.4 収縮試料における小角散乱像の変化

図 6 には R 系列試料の SAXS 像の変化も示してある。種々の延伸倍率より試料を収縮させると、二点像は四点像へ変化する。この四点散乱像は低倍率では円状に配置されるが λ が増加するに伴い延伸方向を長軸とする楕円状へと変化する。更に倍率が高くなると共に散乱像は赤道に平行な層線上へと移動する。この傾向は、A, B, C 各試料系列において共通である。R 試料に見られる四点像の形成については、Groves-Hirsch による長周期像の解釈³⁹⁾を適用して考察が可能である。即ち、楕円状に配置される四点散乱像より、配向フィルムの収縮過程において tie-chain のゴム弾性の復元力により、ラメラ晶を構成する分子鎖がラメラ界面に対して tilt を生じ、更にフィルムの収縮に際して、マイクロフィブリルが部分的に折れ曲がる等の現象を生じて、ラメラスタックが回転、即ちマイクロフィブリルの bending が生じていると想像される。

3.3 変形に伴う長周期値の変化

変形に伴う A, B, C, 各試料の長周期変化を図 8 に示した。四点像が見られる場合、長周期の算出は散乱中心を通る最大強度点間距離を用いて行なった。この図において認められる一般的特徴として、

(1) F 系列の場合、7 倍程度まで延伸しても、長周期は殆ど変化しないか、又は試料 C のように 4 GT 成分が多くなると若干増大する

(2) 延伸した試料を収縮させて得られた R 系列では、3 種のコポリマー共延伸倍率の増加と共に長周期は著しく減少する

特徴が挙げられる。この (1) の現象は結晶性ポリオレフ

Fig. 8 Long period of drawn and relaxed samples against draw ratio.
Symbols are the same as for Fig. 5.

インの熱延伸においてよく見られる事であり、マイクロフィブリルが形成されフィブリル内 tie-chain の密度が高くと、フィブリル自体は堅牢になるゆえ、それ以上の変形はフィブリル間すべりによって進行し、長周期自体は大きく変化しないとの説明が一般に行なわれている^{34~37)}。

さて、(2)については、ポリオレフィン変形からの知見だけでは説明が難しい。そこで、非晶領域を部分的に構成している 4GT 成分の分子体積が長周期へ与える影響を考えてみる。一般に延伸によりマイクロフィブリルが

形成される過程においては、これらのフィブリル間に比較的に長い tie-chain が発達すると提案されている³⁴⁾。この延伸されたブロックコポリマーにおいてもマイクロフィブリルモデルを適用する場合は、フィブリル間 tie-chain の存在を認めてよいであろう。この tie-chain 中には、変形の進行に伴ってラメラ微結晶が割れ、生じた壁開面から遊離した 4GT 分子鎖や、すでにラメラ層間において PTMO と共に混在していた非晶 4GT 分子鎖が含まれている。延伸過程においてラメラ間非晶領域より 4GT 成分が引き出されてもマイクロフィブリルの長さ方向に張力が作用している場合には、フィブリル内 tie-chain がその力に対抗するために長周期は著しく変化しないと思われる。ここで、収縮過程において、まず(イ)長いフィブリル間 tie-chain が収縮し、それに引き続いて(ロ)フィブリル内 tie-chain が収縮すると分けて考えるならば、(イ)の過程は長周期の変化に関与しないであろう。しかし、(ロ)の過程においてはラメラ間に存在していた分子体積の大きな 4GT 成分の一部が tie-chain としてすでにフィブリル外に引き出されて減少している

ので、それに対応して収縮もすみ長周期は小さくなることが考えられる³⁸⁾。

以上の事柄を背景にして、このブロックコポリマーの変形に際して生じている微細構造上の変化をモデル的に説明する事を試み、それを図 9 に示した。このモデルが妥当かについては、応力-歪曲線等の力学的物性を併せて検討する事が必要と思われ、現在その研究が進行中である。

4. 結 論

ポリ(ブチレンテレフタレート)/ポリ(テトラメチレンオキシド)ブロックコポリマーの延伸-収縮実験結果より次の事が結論される。

- (1) このブロックコポリマーを 5 倍以上延伸しても、4GT の結晶変態は生じる事なく α 形にとどまる。
- (2) 延伸配向されたコポリマーフィルムに対しては、マイクロフィブリルモデルを適用できる。
- (3) 収縮フィルムは小角四点散乱像を示し、それは屈曲したマイクロフィブリルから生じたものと解釈した。
- (4) 収縮フィルムでは、延伸フィルムに比べると著しい長周期の減少が観察されるが、その原因として分子体積の大きな 4GT がラメラ間非晶領域より取り除かれるためと説明した。

本研究に際してコポリマー試料を提供していただいた東洋紡績株式会社総合研究所樹脂技術センター古沢弘信氏に厚くお礼申し上げる。また実験協力並びにデータ整理をされた山形大学工学部佐々木一男、井上みよ子両技官に深謝いたします。

文 献

- 1) Li-lan Zhu and G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **182**, 3625 (1981)
- 2) A. Lilaonitkul, J. C. West and S. L. Cooper, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B12**, 563 (1982)
- 3) R. J. Cella, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, No. 42, 727 (1973)
- 4) R. J. Seymour, R. J. Overton and L. S. Corley, *Macromolecules*, **8**, 331 (1975)
- 5) C. Tanaka, M. Hiratsuka, H. Kobayashi and M. Kitanaka, *Polym. Preprints Jpn.*, **31**, 2489, 2493 (1982)
- 6) T. R. Hesketh, J. W. C. Van Bogart and S. L. Cooper, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 190 (1981)
- 7) Li-lan Zhu, G. Wegner and U. Bandara, *Makromol. Chem.*, **182**, 3639 (1981)
- 8) M. Shen, U. Mehra, M. Niinomi, J. T. Koberstein and S. L. Cooper, *J. Appl. Phys.*, **45**, 4182 (1974)
- 9) J. W. C. Van Bogart, A. Lilaonitkul, L. E.

Fig. 9 Schematic representations for deformation of the polyester-polyether block copolymer during drawing and relaxing processes.
(a) Isotropic film (b) Highly oriented film
(c) Relaxed drawn film

- Lerner and S. L. Cooper, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B17**, 267 (1980)
- 10) A. M. North, R. A. Pethrick and A. D. Wilson, *Polymer*, **19**, 923 (1978)
- 11) A. Lilaonitkul and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **12**, 1146 (1979)
- 12) T. Masuko, *Makromol. Chem.*, **180**, 2183 (1979)
- 13) L. W. Jelinski, F. C. Scilling and F. A. Bovey, *Macromolecules*, **14**, 581 (1983)
- 14) L. W. Jelinski, J. J. Dumais and A. K. Engel, *Macromolecules*, **16**, 403 (1983)
- 15) L. W. Jelinski, J. J. Dumais, P. I. Watnick, A. K. Engel and M. D. Sefcik, *Macromolecules*, **16**, 409 (1983)
- 16) G. Wegner, T. Fujii, W. Meyer and G. Lieser, *Angew. Makromol. Chem.*, **74**, 295 (1978)
- 17) M. Matsuo, K. Geshi, A. Moriyama and C. Sawatari, *Macromolecules*, **15**, 193 (1982)
- 18) C. Sawatari, M. Iida and M. Matsuo, *Macromolecules*, **17**, 1765 (1984)
- 19) 米竹孝一郎, 森田伊智朗, 増子 徹, 織学誌, 投稿準備中
- 20) I. J. Desbrough and I. H. Hall, *Polymer*, **18**, 825 (1977)
- 21) U. Alter and R. Bonart, *Colloid Polym. Sci.*, **254**, 348 (1976)
- 22) H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline Materials*, 2nd ed., Wiley, New York 1974, Chap. 8, p. 566
- 23) 桜田一郎, 温品恭彦, 高化, **16**, 673 (1959).
- 24) U. Bandara and M. Droscher, *Colloid Polym. Sci.*, **261**, 26 (1983)
- 25) N. Okui and J. H. Magill, *Polymer*, **18**, 845 (1977)
- 26) T. Masuko, S. Hasegawa, K. Yonetake and M. Karasawa, *Makromol. Chem.*, **182**, 2049 (1981)
- 27) 米竹孝一郎, 増子 徹, 青砥浩一, 真島正樹, 織学誌, **41**, T-290 (1985)
- 28) K. Yonetake, T. Masuko, T. Simanuki and M. Karasawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3049 (1983)
- 29) K. Yonetake, T. Masuko, K. Takahashi and M. Karasawa, *Sen-i Gakkaishi*, **40**, T-137 (1984)
- 30) M. Yokouchi, Y. Sakakibara, Y. Chatani, H. Tadokoro, T. Tanaka and Y. Yoda, *Macromolecules*, **9**, 266 (1976)
- 31) A. Peterlin, *J. Mater. Sci.*, **6**, 490 (1970)
- 32) D. C. Prevorsek, G. A. Tirpak, P. J. Harget and A. C. Reimschuessel, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B9**, 733 (1974)
- 33) G. W. Groves and P. B. Hirsch, *J. Mater. Sci.*, **4**, 929 (1969)
- 34) R. J. Samuels, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **6**, 1101 (1968)
- 35) F. J. Balta-Calleja and A. Peterlin, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **7**, 1275 (1969)
- 36) F. J. Balta-Calleja and A. Peterlin, *Makromol. Chem.*, **141**, 91 (1971)
- 37) K. Yonetake, K. Nagamatsuya and T. Masuko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3409 (1985)
- 38) T. Masuko, I. Morita, K. Yonetake and M. Karasawa, *Repts. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **26**, 179 (1983)
-