「新しい繊維の測定技術とその応用」特集

高分解能電子顕微鏡法による繊維の構造評価

辻 正 樹・片 山 健 一

1. はじめに

繊維構造は種々の試料について様々な方法で研究されているが¹⁾、その方法のうちでも電子顕微鏡(電顕と略す)法は微細構造の拡大可視化という点で極めて特異である。高分子材料の高性能・高機能化²⁾を達成するには局所的微細構造の解明が不可欠であるが、他の方法では系全体の平均の情報しか得られない。特に局所的構造の研究においては電顕の右に出るものがない。たとえば、理論的限界に迫る強度と弾性率を有するポリエチレン(PE)繊維が、ゲル紡糸/超延伸法³⁾や単結晶マットの共押し出し/超延伸法⁴⁾などで実現されているが、高強度・高弾性率繊維を得るための構造的条件が電顕法による研究からも明らかにされつつある^{5,6)}。LB膜でもその微細構造が電顕法によって研究されており⁷⁾、ファインポリマーの開発においてこの方法がいかに有用であるかが伺い知れよう。

1969年にポリパラキシリレン(PPX)β型単結晶で1.8nmの格子像(結晶性試料で、透過波とBragg回折波の像面における干渉縞)が報告されて以来⁸⁾、透過型電顕(TEM)を用いてポリパラフェニレンテレフタルアミド(PPTA)⁹⁾やポリパラフェニレンベンゾビスチアゾール(PBZT)^{5,10)}の格子像、PPXの分子像¹¹⁾などが報告されるようになり、高分子化学の分野でも高分解能観察が可能になってきた。TEMを用いれば像から試料の形状がわかるだけでなく、制限視野回折モードにより試料の微小領域からの電子回折図も得られ、その領域での原子・分子の充填に関する情報も得られる。さらに高分解

能電顕法によって、原子・分子の充填状態の直接観察も可能である¹²⁾。本稿では、高分解能TEMによる繊維構造研究において考慮すべき問題点を述べるとともに、その応用例を紹介する。

2. TEMにおける像形成¹³⁾

TEM像のコントラストは大別すると振幅コントラスト、位相コントラストの二つである。このうち振幅コントラストには、mass-thicknessコントラストと回折コントラストの二種があり、後者は結晶性試料の場合である。いずれも対物レンズの後焦面に絞り(対物絞り)を挿入して、試料によって弾性散乱した電子の一部を阻止し見掛けの吸収を生じさせてコントラストを得る。これには絞りを光学軸上に対称的に挿入する明視野法と、光学軸からずらして挿入し、ある方向に散乱あるいは回折した電子のみで結像する暗視野法とがある。絞りを光学軸上に挿入し、試料への電子線の入射方向を傾斜させる暗視野法もあり、この方が対物レンズの球面収差の影響を受けにくい、本質的な差はない。試料に入射した電子波は、試料の内部ポテンシャルの空間周波数分布に応じて散乱し、散乱角が大きいほど高い周波数成分すなわち微細な構造情報に対応する。したがって、小さな絞り孔を通過した電子だけを用いて結像させる振幅コントラスト法では高い分解能は望めない。また逆に絞り孔を大きくするとコントラストが失われる。酢酸ウラニル、リンタングステン酸、オスミウム酸、四酸化ルテニウムなどによる電子染色法¹⁴⁾や、白金パラジウムなどでシャドウする方法は振幅コントラストを高めるが、用いた物質

辻 正 樹氏

片山 健一氏

High-resolution TEM Studies on Fiber Structure

筆者紹介 MASAKI TSUJI and KEN-ICHI KATAYAMA

Laboratory of Polymer Crystals, Institute for Chemical Research, Kyoto University
京都大学化学研究所、高分子結晶学研究部門

辻氏は助手、工学博士、高分子物理化学を専門とされ、「高分解能電子顕微鏡による繊維の微細構造の研究」で昭和63年繊維学会櫻田武記念賞を受賞されている。趣味は釣りや読書。

片山氏は教授、理学博士、高分子物理学を専門とされ、溶融紡糸機構、高分子微細構造の解明などで業績を挙げて居られ、昭和54年度繊維学会賞を受賞されている。

本稿では、高分解能TEMによる繊維構造研究において最も大きな障害となる電子線損傷の解説および高分解能観察例について包括的な概説をしていただいた。

の粒状性から分解能はせいぜい2～3 nmである。

さて、もう一方の位相コントラストであるが、実は原子像や分子像を得ようとする場合はこれによる。試料通過後の電子波は振幅と位相の両方に変調を受けている。振幅変調が小さい場合や充分大きい対物絞りを使用する場合は、正焦点(いわゆる Gaussian focus)では適当なコントラストが得られない。ピントを適量ずらす、つまりピンボケにすることで、試料によって弾性散乱した波と透過波との間に最適の位相差を与えて干渉させコントラストを得ることになる。たとえばPE薄膜での積層ラメラ構造やイソタクト・ポリスチレン(i-PS)薄膜での束状構造あるいは球晶構造は、大きく焦点をずらす方法(defocus contrast 法¹⁵⁾)でも可視化されるが、これも位相コントラストである。

高分解能 TEM 像は上述のように位相コントラストによるが、結像の詳細は成書¹⁶⁾あるいはいくつかの総説¹⁷⁾に譲る。TEM の分解能を制限する因子については文献13, 18を参照されたい。高分子結晶をはじめとする有機結晶の高分解能観察において最も重要な因子は試料の電子線損傷であり、本稿ではこれだけを紹介するに止める。

3. 試料の電子線損傷

電子線照射によって被る損傷は、試料の重量損失で示されることもある¹⁹⁾。試料が結晶性でなくても良い。しかし、本稿のテーマが繊維構造の高分解能 TEM 観察ということでもあり、ここでは結晶性試料に話を限る。電子回折図において結晶性反射の完全消失に至る電子線量を total end-point dose (TEPD) といい、これをもって耐電子線性の尺度とする。ある結晶性試料の TEPD を N (試料の単位面積あたりを通過する電子数) とすると、 N から期待される解像限界 d は、

$$d = r/C(fN)^{1/2} \quad (1)$$

で計算される²⁰⁾。 C は像のコントラスト、 f は検出器の量子効率であり、経験的に $C=0.1$ 、 $f=0.25$ が用いられている。 r は S/N 比であり、点解像度、すなわち試料上で $d \times d$ の点状領域が識別できる限界の値は $r=5^{21)}$ 、線解像度(格子像)については $r=1.5$ (肉眼で確認する場合)あるいは $r=0.85$ (光学変換を用いる場合)である²²⁾。格子縞を写真上で直接に認め、微結晶サイズや配向を知りたい場合には $r=1.5$ としてその可能性が検討できる。多波の格子像である構造像を得、像の S/N 比改善を画像処理で行う場合には、たとえば $r=0.85$ として解像限界を予測できる。一方、格子欠陥などの局所的微細構造の可視化には $r=5$ としておくのが無難と思われる。表1には、我々の研究室で高分解能像を既に得

表1 室温における TEPD と解像限界(200kV)

polymer	TEPD, N (electrons/nm ²)	resolution limit (nm)	
		d_{obs}	d_{LD}
N-12	500	1.5	1.34
PTFE	500	0.49	1.34
i-PS	2000	0.49	0.67
PEEK	6000	0.39	0.39
PA	10000	0.37	0.30
PPP	30000	0.32	0.17
PPTA	50000	0.39	0.13
(SN) _x	60000	0.29	0.12

cf. $d_{\text{LD}} = 1.5/0.1(0.25N)^{1/2}$

N-12 : ナイロン-12,

PTFE : ポリテトラフルオロエチレン,

i-PS : イソタクト・ポリスチレン,

PEEK : ポリアリルエーテルエーテルケトン,

PA : ポリアセチレン,

PPP : ポリパラフェニレン,

PPTA : ポリパラフェニレンテレフタルアミド,

(SN)_x : ポリ窒化硫黄,

ている試料(電子回折において繊維図形を与える薄膜試料)について、 N とそれから期待される解像限界 d_{LD} および実際に得られた最高分解能 d_{obs} を示す。ただしデータはすべて室温で得た。表1からも推測されるように、耐熱性あるいは導電性の高分子は大きい N を与える。主鎖や側鎖へのベンゼン環の導入によっても N は大きくなるようであるが、一般性はない。表1における d_{obs} は引き伸ばした写真上で肉眼で認められた最も細かい格子縞の間隔であり、これと比較すべき d_{LD} は $r=1.5$ として計算した。PEEK では d_{LD} は d_{obs} と良い一致を示している。PPTA 以下については d_{obs} は d_{LD} に達していないが、これは TEM 自身の性能による。PPTA や N-12 については結晶性の悪さも関係している。PTFE の d_{obs} は d_{LD} をはるかに越えており、 r の値だけでは説明できない。しかし、(1)式の C や f の任意性を考慮すれば説明可能である。超高分子量 PE の超延伸薄膜⁶⁾、パロニア・セルローズ²³⁾ や β -キチン²⁴⁾ のマイクロフィブリルでも格子像が報告されているが、同様の議論ができる。

N については加速電圧依存性があり、

$$N = N_0 \beta^2 \quad (2)$$

と考えられる。 β は電子の速度 v の、光速 c に対する比であり ($\beta = v/c$)、 N_0 は β に依存しない。位相コントラストの場合、 C は次式の相互作用定数¹⁶⁾ σ に比例する。

$$\begin{aligned} \sigma &= 2\pi/\lambda E \{1 + (1 - \beta^2)^{1/2}\} \\ &= 2\pi e/hc\beta \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 λ は電子の波長、 e は電子の電荷、 h はプランク定数である。以上のことから、(1)式は次のようになる。

$$d \propto 1/(fN_0)^{1/2} \quad (4)$$

一般に写真フィルムの感度(一定の黒化度を得るのに必要な線量の逆数)は加速電圧 E の上昇とともに急激に減少する²⁵⁾。フィルム上の銀粒子の大きさが E に依存せず、 f が感度に直接に比例すると仮定すれば、 E の小さい方が総合的には有利であることが示される²⁶⁾。さらに、写真フィルムの濃度のゆらぎが E の上昇とともに増加するとの報告もある²⁷⁾。したがって電子線損傷を受け易い試料の場合、TEM自身の電子光学的分解能が同じならば写真フィルムを使用する限り低加速電圧が有利であると結論される。写真乳剤よりも検出可能限界の線量が2~3桁低く、ダイナミックレンジも広いイメージングプレートが注目されているが²⁸⁾、解像力を含めた総合的評価からは写真乳剤の優位性はまだまだ崩れないようである²⁹⁾。一方、(2)式や(4)式の N_0 は試料温度に依存する。すなわち温度の低下とともに増加し、4.2Kでは室温での値の10倍以上となる³⁰⁾。

4. 繊維構造の観察例

4.1 ポリアリルエーテルエーテルケトン(PEEK)の配向薄膜³¹⁾

PEEKは耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性に優れ且つ溶融加工性を有するため、複合材料用マトリクスなどエンブラとして期待の大きい高分子である³²⁾。しかし溶融加工したPEEK材料は結晶化度が低く、普通50%以下である。最近では、固相押し出し³³⁾やゾーン延伸・熱処理³⁴⁾のみならず、溶液からのゲル化も試みられている³⁵⁾。

300°Cに加熱した二枚のガラス板の間に0.1wt%の溶液を挟み、溶媒の蒸発直後にガラス板の一方をずらすことによって配向薄膜を作る。defocus contrast法によると、この薄膜は、edge-on状態の折り畳み鎖板状晶がずりの方向に積み重なった積層ラメラ構造を呈する。ラメラの成長は b 軸方向であり、長周期は約15nmかそれ以上である。このような薄膜試料の高分解能TEM像から次のことがわかった：(1)微結晶は b 軸方向に細長い；(2)微結晶すなわち結晶芯の厚さは6~7nmで長周期の半分以下であるが、このことはPEEKの結晶化度が50%以下であることに良く対応している。(110)や(200)格子縞には曲がっているものがあり、微結晶内での分子鎖システムの曲がりに伴う格子歪の存在が確認された。図1に示した(110)格子像からも分かるように、格子縞の現れている領域すなわち微結晶の形は不規則であ

る。defocus contrast法により可視化した積層ラメラ構造との対応から、これらの領域はラメラの結晶芯に相当し、これらをずりの方向に繋ぐ細い“tie-crystallite”が認められる(図中の黒い矢印の箇所)。格子縞が一つの結晶芯から“tie-crystallite”を経て他の結晶芯までコヒーレントに連続しており、これらが同じ配向であることが解る。繊維配向を有する試料が積層ラメラ構造から成る場合、このような“tie-crystallite”がラメラ間を繊維軸方向に連結し、その方向での力学的強度を担っていると考えられる。同様の結果は、熱処理したPE延伸水面膜³⁶⁾やポリ4メチル1ベンテンの延伸薄膜³⁷⁾のcryo-TEM(4.2K)による高分解能観察でも得られていることを付記しておく。

溶液から等温結晶化したフィブリル状ラメラ晶の c 軸(分子軸)に沿って電子を入射させた場合の高分解能像も得た³⁸⁾。微結晶が b 軸方向に細長いだけでなく、曲がった格子縞から格子の歪が示された。さらに刃状転位に由来する小傾角粒界も分子レベルで可視化され(図2)、分子鎖システムの充填に不整が起こり易いことが解った。これらの格子不整もバルク試料に存在し、力学的物性に影響を与えていると思われる。

4.2 ポリパラフェニレンテレフタルアミド(PPTA)繊維³⁹⁾

400°Cで熱処理した繊維から剥ぎ取り法で得た薄膜の006反射を用いた暗視野像から、周期約500nmの明暗のバンド構造と、繊維軸方向に走るマイクロフィブリルが認められた。一方、110と200反射を用いた暗視野像では輝点が試料全体にわたってほとんどランダムに分布しているが、繊維軸方向に輝点が一列に並んでいると認められる場所もある。以上をまとめると、PPTAのマイクロフィブリルは繊維軸方向に約500nmの周期で“bending”しており、同時に繊維軸まわりの“twisting”の存在も予想される。因にこのperiodic bendingは、PPTAの液晶紡糸の過程で生じるpleated-sheet structureに相当するものである⁹⁾。PPTA試料の高分解能像で0.43nmの(110)格子縞が現れている領域すなわち微結晶サイズは10nm×10nmないし20nm×20nmであり、110と200反射による暗視野像からの結果と良く合っている。Dobbらは、熱処理に伴って微結晶サイズが増加することや、微結晶ことに(110)格子縞の走る方向に差があり繊維軸方向を中心にゆらいでいることを格子像で確認している⁹⁾。格子縞には曲がっているものもあり、その格子面が局所的に歪んでいることを暗示している。

PPTAと同じく剛直鎖高分子の一つであるPBZTの場合、微結晶サイズが幅(赤道方向)、長さ(子午線方向)ともに数nmから、熱処理によって幅10~20nm、長さに

図 1.

- a) PEEK 配向薄膜の(110)格子像。白い矢印は、ずりの方向を示す。(a')は像の光学回折。
 b) (a)で(110)格子縞が認められる領域と積層ラメラ構造との関係を示す模式図。陰をつけた帯状区域は、格子像撮影後に defocus contrast 法によって可視化され

た edge-on ラメラ晶に対応している。陰をつけていない区域は非晶と考えられる。(110)格子縞の認められる領域の幾つかは一つの帯状区域に属している。(a), (b)で黒い矢印は、結晶ラメラを繋ぐ "tie-crystallite" を示している。

図 2.

- a) 溶液から等温結晶化した PEEK フィブリル状ラメラ晶の高分解能像。電子線は c 軸(分子鎖軸)に沿って入射した。たとえば小さい矢印で示した黒点の一つ一つは鎖軸に沿って見た分子鎖ステムに相当する。余分な(200)面による刃状転位の連続に由来する小傾角粒界が認められる。

b) (a)における小傾角粒界近傍での分子鎖ステムの配置を示す模式図。黒丸は、鎖軸に沿って見た PEEK の分子鎖ステムを表わしている。(a), (b)で小さい長方形は単位胞を示す($a=0.780\text{nm}$, $b=0.592\text{nm}$)。両図の下に示した太い矢印の方向に見通すと、(200)格子面の曲がりが見える。

つては40nmに増大することが暗視野像や格子像から示された^{5,10)}。また0.59nm(赤道反射)の格子縞は直線的で平行であるが、1.24nm(子午線反射)の縞はうねっている。これは分子鎖相互間に分子鎖方向のずれが生じたためであり、パラクリスタルのモデルの一つが可視化されたとしている⁵⁾。回折図形には多数次の子午線反射と数個の赤道反射が認められるものの、*hkl* 反射が不鮮明であるため結晶構造解析の困難な試料の一つである。PBZT 結晶の理想構造を高分解能像から決めようとする試みもある⁴⁰⁾。最近、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール(PBO)繊維⁴¹⁾やPPX 延伸繊維⁴²⁾でも格子像が得られている。

4.3 イソタクト・ポリスチレン(i-PS)

延伸薄膜^{30,43)}

i-PS 結晶の耐電子線性はPEより3~4倍大きい程度であるが(表1)、照射により格子面間隔が変化しないことや結晶の単位胞が大きいことなどから、既に単結晶で擬似分子像が得られている⁴⁴⁾。また、熱処理により結晶化させた薄膜中の“edge-on”ラメラの格子像から、厚さ12~13nmのラメラに約3nm厚さの表面層が両側にあり、多かれ少なかれ乱れた構造をもつと推測した。高分子量 i-PS の0.3~0.5wt%溶液をホットプレート上に拡げ、溶媒の蒸発直後強延伸して薄膜を作る。これは Petermann らの方法である⁴⁵⁾。溶媒蒸発直後はプレート上に過冷却メルトの薄膜が残っており、i-PS の結晶化速度が極めて小さいことから延伸過程で配向結晶化が起これと考えられる。延伸した薄膜はプレートから離れるとすぐに室温に quench され、以後の結晶化は進まない。暗視野像には延伸方向に走る長さ100~150nmの細長い領域が多数存在しているが、その微細構造は不明である。図3の高分解能像で(110)格子縞(1.1nm)が認められる領域は幅15~20nm、長さ約200nmである。この例以外では幅については10~50nmと分布が大きい長さについては150nm内外であり、暗視野像とはほぼ一致した。図3では(110)格子縞はゆるやかに曲がり、途中一部消えている所もあるが大部分はこの領域を貫通しており、格子欠陥は認められない。したがってこの領域は一応コヒーレントな領域と言えるので、i-PS の分子鎖はこの領域のコヒーレンスを保てる程度には伸びていると思われる。高分子溶融物の配向結晶過程にはいわゆる shish kebab が現れると言われており、i-PS の結晶化速度や試料の作製方法を考慮するとこの格子像は shish に相当すると考えられる。

4.4 ナイロン-12(N-12)延伸薄膜⁴⁶⁾

i-PS と同じく Petermann らの方法を用いて高分子量 N-12 の延伸薄膜を作製し、それを170~175°Cで熱処理

図3.

高分子量 i-PS 延伸薄膜の高分解能像。矢印は延伸方向を示す。1.1nm (110), 0.55nm (220) および 0.49nm (211) の格子縞が認められる。

した。この試料の電子回折図はγ型の結晶構造で説明でき⁴⁷⁾、場所によっては面配向を示す回折図が得られた。202反射が強く現れていることなどから、水素結合を含む面すなわち(200)面が試料フィルム面に平行に配

向していることがわかる。このような試料で、020反射(子午線:b軸が繊維軸)に相当する1.5nm 間隔の格子像が得られた。格子縞の数は5~10本程度で、10本以上を明瞭に数えられる所は少ない。したがって繊維軸方向の微結晶サイズは8~15nm であると考えられる。

4.5 ポリ窒化硫黄((SN)_x)^{39,48,49)}

(SN)_xは極低温で超伝導性を示し、ハロゲンをドーブすることにより電気的性質が大きく変化するなど、その構造や形態に興味をもたれている無機高分子である。繊維状試料の電子回折図では回折点がすべてb軸(繊維軸)に垂直に広がっており、さらに暗視野像もb軸方向に長く幅の狭い、ねじれないマイクロフィブリル状微結晶の存在を示している。そのマイクロフィブリルの高分解能像から(SN)_xのskin-core構造が直接に確認された。このような(SN)_xにヨウ素をドーブすると、ヨウ素がもともと乱れの多いskin領域に選択的に侵入しかつ構造化することも高分解能像や電子回折法を用いて示された。

(SN)_x以外の電気伝導性高分子の配向薄膜で高分解能像の得られているものとしてはポリパラフェニレン(PPP)⁵⁰⁾やポリアセチレン(PA)⁵¹⁾がある。このうちPPPについては、配向した薄膜の電子回折から結晶構造およびそのパラクリスタルの特徴を明らかにするとともに⁵²⁾、格子像からは格子縞の長さ分子鎖長とを対応づけている。電子線損傷がほとんど問題にならないPAN系⁵³⁾やピッチ系⁵⁴⁾の炭素繊維でも高分解能TEM像によりその構造が議論されている。

5. おわりに

以上TEMによる繊維構造研究の一例として高分解能観察の結果をいくつか紹介した。特に高分解能観察における解像限界が試料の耐電子線性に大きく依存することは3で述べた通りである。近年、電子線損傷低減装置(Minimum Dose System; MDS)が開発され⁵⁵⁾、かなり損傷を受け易い試料でも高分解能観察が可能になってきた。本稿で紹介した高分解能像のほとんどはこの装置を用いたものである。ただしこの装置が、焦点合わせ、視野採しでは試料にほとんど電子線をあてないようにし、(1)式のNすなわちTEPDぎりぎりいっばいを像の記録のみに使うための装置であることに注意されたい。Nそのものを大きくするには(1)加速電圧を上げる、(2)試料を極低温に冷却する(cryo-protection)、の二つがある。3で述べたように(1)の方法には問題があるが、(2)についてはその有効性は明かである^{30,36,37)}。今後この方法が発展すれば、室温では耐電子線性が小さい故に高分解能観察の困難な試料でも極低温にすることで微

細構造の直接観察が可能となる。種々の繊維材料について高性能・高機能化のための構造的条件が原子・分子オーダーで明らかにされる日が近いことを願って結びとする。

文 献

- 1) たとえば, "Applied Fibre Science", **1** (1978), **2** & **3** (1979), Ed. by F. Happey, Academic Press
- 2) 緒方, 「ファインポリマー(極限への挑戦)」, オーム社, (1986)
- 3) P. Smith et al., *Colloid Polym. Sci.*, **259**, 1070 (1981)
- 4) T. Kanamoto et al., *Polym. J.*, **15**, 327 (1983)
- 5) 島村ら, 繊維学誌, **42**, P-73 (1986)
- 6) H. D. Chanzy et al., *Polym. Commun.*, **28**, 133 (1987)
- 7) N. Uyeda et al., *Nature*, **327**, 319 (1987)
- 8) A. Keller, *Kolloid-Z.*, **231**, 386 (1969)
- 9) M. G. Dobb et al., *Nature*, **253**, 189 (1975); Dobb et al., *J. Polym. Sci.: Symp.*, **58**, 237 (1977)
- 10) K. Shimamura et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **2**, 54 (1983)
- 11) M. Tsuji et al., *Polymer*, **23**, 1568 (1982)
- 12) たとえば, Nobel Symp. 47. "Direct Imaging of Atoms in Crystals and Molecules", (Chemica Scripta, **14**), (1978/79)
- 13) M. Tsuji, in "Comprehensive Polymer Science", Ed. by Sir G. Allen & J. C. Bevington, Vol. 1 (Ed. by C. Booth & C. Price), Pergamon, chap. 34(p. 785), (1989)
- 14) たとえば, G. Kanig, *Kolloid-Z.*, **251**, 782 (1973)
- 15) J. Petermann et al., *Phil. Mag.*, **31**, 929 (1975)
- 16) たとえば, 堀内, 「高分解能電子顕微鏡(原理と応用)」, 共立出版, (1988)
- 17) たとえば, 橋本, 電子顕微鏡, **17**, 41 (1982); **17**, 243 (1982); **18**, 33 (1983)
- 18) 辻, 高分子加工, **35**, 522 (1986); **35**, 574 (1986)
- 19) M. Mary et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 957 (1986)
- 20) R. M. Glaeser, Proc. 3-rd Int. Conf. HVEM, Oxford, p. 370 (1974)
- 21) A. Rose, *Adv. Electron.*, **1**, 131 (1948)
- 22) M. Tsuji et al., *Proc. 11-th Int. Cong. EM*, Kyoto, p. 1749 (1986)
- 23) 杉山ら, 電子顕微鏡, **20**, 143 (1985)
- 24) J. -F. Revol et al., *Biopolym.*, **25**, 1599 (1986)

- 25) たとえば, R. H. Alderson, in "Practical Methods in Electron Microscopy", Vol. 2, Ed. by A. M. Glauret, North-Holland, chap. 7 (p. 191), (1974)
- 26) 片山, 電子顕微鏡, **21**, 181 (1987)
- 27) 神谷ら, 電顕学会第44回講演会予稿集, p. 236, (1988)
- 28) N. Mori et al., Proc. 11-th Int. Cong. EM, Kyoto, Vol. 1, p. 29, (1986)
- 29) 磯田ら, 私信
- 30) 辻ら, 繊維講演集, **44**, 1 (1987)
- 31) H. Kawamura et al., *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., **68**, 41 (1990)
- 32) H. X. Nguyen et al., *Polym. Compos.*, **8**, 57 (1987)
- 33) Y. Lee et al., *J. Polym. Sci.: B: Polym. Phys.*, **26**, 795 (1988)
- 34) T. Kunugi et al., *Polym. Commun.*, **27**, 175 (1986)
- 35) Y. Ookoshi et al., *Sen-i Gakkaishi*, **44**, 78 (1988)
- 36) 登阪ら, 第11回繊維連合研究発表会要旨, p. 26, (1987)
- 37) 辻ら, 繊維予稿集, **1988**, S-10 (1988)
- 38) M. Tsuji et al., *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., **67**, 77 (1989)
- 39) K. Katayama et al., *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., **62**, 198 (1984)
- 40) 島村ら, 繊維学年次大会講演要旨, p. 48, (1987)
- 41) W. W. Adams et al., *Polym. Commun.*, **30**, 285 (1989)
- 42) H. Van der Werff et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 1231 (1989)
- 43) M. Tsuji et al., *Sen-i Gakkaishi*, **42**, T-580 (1986)
- 44) M. Tsuji et al., *J. Polym. Sci.: Phys.*, **23**, 1127 (1985)
- 45) J. Petermann et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 2260 (1979)
- 46) 辻ら, 繊維学年次大会講演要旨, p. 53, (1987)
- 47) K. Inoue et al., *J. Polym. Sci.: Phys.*, **11**, 1077 (1973)
- 48) A. Kawaguchi et al., *Colloid Polym. Sci.*, **262**, 429 (1984)
- 49) S. Isoda et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 341 (1985)
- 50) A. Kawaguchi et al., *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., **64**, 54 (1986)
- 51) K. Shimamura et al., *Polymer*, **30**, 425 (1989)
- 52) A. Kawaguchi et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **133**, 189 (1986)
- 53) D. J. Johnson et al., *J. Mater. Sci.*, **8**, 286 (1973)
- 54) 村田, 第14回関西繊維セミナー予稿, p. 13, (1985)
- 55) Y. Fujiyoshi et al., *Ultramicrosc.*, **5**, 459 (1980)

(平成2年6月13日受理)

第26回熱測定討論会

主催: 日本熱測定学会

共催: 繊維学会ほか

協賛: 化学工学会

期日: 11月21日(水)~23日(金)

会場: 九州大学工学部本館

展示会: 討論会併設の展示会場にて開催

参加費(要旨集代込)

日本熱測定学会会員3,000円(学生2,000円)

協賛・共催学協会会員5,000円(学生3,000円)

非会員6,000円

要旨集事前配布申込締切: 10月25日

「熱測定 Vol. 17, No. 3」綴込の用紙にてお申込下さい。

お申込の方には10月末日に要旨集を送付いたします。また、締切後のかたは当日配布となります。

懇親会: 11月22日(木)九州大学工学部本館B1Fにて開催、会費5,000円予定。討論会受付にて、11月21日中にお申込ください。

プログラム:

ミニシンポジウム『有機化合物および高分子の熱測定と熱分析』

特別講演-1 (11月22日)

電子材料の熱分析(予定)(AT & T Bell Lab.) Dr. B. J. Bachman

特別講演-2 (11月23日)

高分子ブレンドの熱力学と計算機シミュレーション(予定)(Univ. of Massachusetts) F. E. Karasz

連絡先: 日本熱測定学会事務局 電話 03-815-8514

〒113 東京都文京区湯島2-16-13 斉藤ビル2F