溶 液 紡 糸 に つ い て

滝 沢 章

この数年間の紡糸工学研究において、まず述べるべきは、H. F. Mark, S. M. Atlas, E. Cernia 編の“Man-Made Fibers ; Science and Technology” (Interscience Publishers, 1969) がえられたことであろう。3巻よりなるが(第2巻はセルロース系およびポリアミド系各論, 第3巻はその他合成繊維の各論と染色, 仕上関係), とくにその第1巻において、A. Ziabicki¹⁾が「紡糸過程の物理的基礎」と題して、各種紡糸法に共通な現象を最近までの研究成果を基として分類整理し、系統化を試みている。これまで実験結果の累積に近かった紡糸研究の工学的体系が行なわれるに至ったということであり、その意義はまことに大きい。本書には、この他、湿式紡糸 (F. Siclari), 乾式紡糸 (J. Corbière), エマルジョン紡糸 (H. F. Mark, S. M. Atlas), コンジュゲート繊維 (E. M. Hicks) など、実際の紡糸技術に関連した項もまとめられている。ここでは、上記 A. Ziabicki の綜説における分類に則り、最近の紡糸研究の紹介を行なう。

1. 濃 厚 溶 液

重合体濃厚溶液の曳糸性は、実際の紡糸操作の上限をきめるものとして、多くの測定がなされ、これに対して今まで三要素モデルによる曳糸性の定性的な説明²⁾、故平井氏の表面張力による説明³⁾などがなされてきたが、最近ほぼ定量的な理論が Ziabicki などにより提出された^{4,5)}。すなわち、曳糸実験の際の最大糸条長は、粘度 η および引上げ速度 V の積 ηV の函数としてあらわされ、 ηV のある値で一旦極大値をとり、あと ηV の増加とともに減少するが、この現象が並列しておこる2つの機構によって説明されるとするものである。極大値を示す前の低粘度(あるいは低速度)の部分では、表面波破断あるいは毛管波破断(フィラメントの半径が糸路に沿って周期的に変り、その波動の結果として半径がゼロとなって破断する)の機構によって糸条長が決り、この場合 ηV

が大である程、また表面張力が小さいほど糸条長は大となる。極大値をすぎて比較的高粘度あるいは高速度の部分では、脆性破断あるいは凝集破断機構(変形の際、貯えられるエネルギーが凝集エネルギーをこえることによっておこる破断)にしたがい、このときは ηV とともに糸条長は減少する。かくて、曳糸性は、丁度中程度の ηV の値のとき最大となることが理論的にも予測されるのである。このような2つの機構が、夫々低粘性および高粘性液体に対して主たる機構として実際に観察されることが、高速度写真撮影で示される¹⁾。

濃厚溶液の粘度の濃度、温度および分子量依存性についてはポリマーおよび低分子の自由容積の可成性の仮定を粘度分子量関係を示す3.4乗則の単位摩擦係数に入れて整理した藤田氏の粘度~濃度(温度)関係^{6,7)}は理論的にも簡単明瞭であり有用な関係であり、自由容積についてのパラメーターも WLF 式から期待される所とよく一致する⁸⁻¹⁰⁾が、その適用性は比較的多量濃度の高い所(容積分率で0.8以上)に限られる。さらに広い範囲に亘っては、もとの基本式として Kelly-Bueche のからみあいのある高分子溶液の粘性の式¹¹⁾(藤田氏の取扱いの基本式にポリマーの容積分率の3乗を掛けたもの)を用い、同様に取扱った式が広い容積分率の範囲で、多くの重合体-可塑剤の系について適用されることがみつげられている¹²⁾。

Tzentis¹³⁾は各種市販アクリル繊維のステープルを60%塩化亜鉛水溶液にとかし、その粘弾性的挙動をしらべたが、この系についてもニュートン粘度と分子量との間に3.5乗則がなり立ち、Barus 効果としてあらわれる弾性的挙動とともに、剪断応力の函数で、重合体組成にはよらないという。ZnCl₂の濃厚溶液を加熱するとZnOの量が増加し、これはポリアクリロニトリルのCN基の加水分解を加速する。この加水分解が進むと、溶液粘度は急激な上昇を示すようになり、隣接分子間の-CO-NHCO-結合による架橋と-C=N-C=N-による多環構造化のためと考えられている。このポリアクリロニトリル-ZnCl₂溶液の変質は食塩の添加、PHの調整によってか

Solution Spinning

AKIRA TAKIZAWA

名古屋工業大学教授(工博)

なり抑制されるし、変質機構の解明も進んでいる¹⁴⁾。

濃厚溶液を含め、一般に紡糸液の流れには2つの主要な型がある。剪断流れと伸長流である。前者は、速度勾配が流れの方向と垂直に存在する場合であり、粘度の速度勾配依存性（幂乗則）など比較的良好な事情が判っている。後者は、速度勾配の方向が流れの方向と一致する場合であり、とくに紡糸の場合に、液体流の主な流動挙動を決めるものであるが、これについては理論的にも実験にも研究が少ない。最近 Ziabicki 一派は剛い楕円体のサスペンション¹⁵⁾やフレキシブルな鎖状高分子溶液¹⁶⁾について、伸長粘性の平行速度勾配依存性を計算し、剪断流れの場合の粘度の垂直速度勾配依存性と比較している。速度勾配の増加とともに伸長粘性はいちじるしく増加する。同じような計算は、一時的な架橋をもった網状構造¹⁷⁾や弾性液体¹⁸⁾についてもなされている。

2. 紡糸の力学

紡糸孔内の流動に関して、適用した圧力はそのまま流れのために有効な圧力とはならないで、運動エネルギー補正（Hagenbach 補正）、定常状態達成までのエネルギー散逸（Couette 補正）、弾性変形補正、緩和にともなう補正などを差引いて有効な圧力がえられる¹⁹⁾。これらのエネルギー消費の大小について W. Kast²⁰⁾ はセルロースの硫酸銅アンモニウム溶液について実験と計算を行ない Couette 補正と Hagenbach 補正は無視するほど小さく、供給された全エネルギーは剪断流れと弾性変形（一部は緩和して熱として散逸、一部は Barus 効果となる）に用いられていることを示した。この関係を逆に用いて、適用圧力とノズルのディメンションとの関係を整理すると、回復しうる剪断歪がえられ、これを剪断応力でわると剪断剛性率がえられる²¹⁾。アクリロニトリル共重合体を NaSCN 水溶液にとかした濃厚溶液について、このような方法で、剛性率と剪断応力との関係を求めると、剛性率はポリマー濃度のひくい間は応力には無関係であるが、濃度がある臨界値をこえると剪断応力あるいは剪断歪の増加とともに減少する傾向を示す。この濃厚溶液の非フックの挙動は、からみあった網状構造の破断によって生ずるものと考えられている²¹⁾。

Barus 効果（あるいは die Swell）の問題については、ノズル出口と最大径を示す紡糸路間で、運動量のバランスを考え、運動方程式を積分し、ふくらみ比（最大径とノズル径の比） λ に対する各種の因子の影響を定量的にあらわす方程式が誘導されている²²⁻²⁵⁾。これによれば、ふくらみ比はノズル口における引張り力、吐出量とともに増加し、 λ の大きい高分子液の場合、その表面張力が高いと λ は減少する。ノズル孔での引張り応力は毛細管

の長さにも関係し、瞬間的弾性変形にもとづく応力の緩和と、流動配向にもとづく応力の時間変化が逆にはたらくが、毛細管長の増加とともに λ の小くなる実験例が多いことから、前者の効果の大きいことが結論される^{20, 26, 27)}。

紡糸の際の力、速度の分布の問題は紡糸法をとはず重要な問題であるが、粘弾性力、慣性力、表面張力、表面摩擦力などの力のバランスを考えた方程式が A. Ziabicki によって発表されてから²⁸⁾、この問題の定量的取扱いが大きく前進したのであったが、今やその各項についての定量化と補正がすすみ、冒頭の著書¹⁾に整理されている。湿式紡糸の場合には、捲取り力が浴長に比例して増加する例が多く¹⁾、表面摩擦の効果の大きいことが示されるが、湿式紡糸の際の個々の力の寄与については Bringer, Epstein が解析を行なっている²⁹⁾。紡糸中の糸の走行速度については、湿式紡糸銅安法セルロース、ビスコース、PVA 繊維などについて実験データがあるが、その理論的解析は物質移動の問題も考慮せねばならず、困難を極める¹⁾。最近、ポリアクリロニトリル繊維湿式紡糸の際の速度、濃度分布について測定が行なわれている³⁰⁾。

3. 固化の動力学

紡糸液から固体の繊維に変る問題は、紡糸過程での重要な要因をなすものであるが、溶液紡糸の場合には、これが物質移動（拡散）によって達せられる。拡散の問題の数学的取扱の基準は、熔融紡糸の場合の熱移動と全く同じであるが、フィラメント表面からの対流と、フィラメント内部の拡散を両極端として、その両者の組合せの形が一般の場合としてあらわれる。前者の例としては、小さい径のフィラメントを高温で乾式紡糸する場合があり、後者は、径の太いとくに湿式紡糸の場合に対応する。

乾式紡糸における繊維の乾燥過程についての定量的研究は少ないが、佐野、西川^{31, 32)}はポリビニルアルコール水系紡糸の場合の乾燥過程が、繊維中に含まれる水の量によって、a) 恒率段階（表面蒸発速度律速）、b) 減率一段（表面蒸発および内部拡散の両者律速）、c) 減率二段（内部拡散速度律速）の3段階に分けることができるが、15 den 以上の乾燥過程について、繊維内残存溶媒量 w の対数は、 L/den , u (L : 紡糸長, den: デニール, u : 紡糸速度) で整理することができ、この関係に影響するのは、空気流温度分布のみであって、紡糸液濃度および温度、重合度、風速、空気流中の溶媒蒸気圧、ノズル孔径、孔数（50 以下）およびドラフトの影響は無視されて、乾燥過程の大部分が減率二段であるという。ポリア

クリロニトリルジメチルフォルムアミド系乾式紡糸(7 den 以上)についても同様な結果がえられているが、ノズル孔数を 50 以上にすると孔数の増大による乾燥速度のおくれがみられる³⁸⁾。なお、デニールむらに影響する諸因子の解析も行なわれている^{34,35)}。

湿式紡糸について、上記のような簡単な拡散の式を用いて解析された例は多く、トリアセテート³⁶⁾、アクリロニトリル重合体³⁷⁻³⁹⁾について、拡散恒数が計算されており、さらに半径が変化する場合についても計算方法が考案されている⁴⁰⁾。しかしながら、複雑な湿式紡糸の固化の機構が、このような単純な拡散機構のみで律せられるものではなく、熱力学的相平衡の問題としての凝固能⁴¹⁾や、断面の形状や不均性の問題⁴²⁻⁴⁴⁾、拡散にとまっておこる反応の問題も考慮しなければならない。また、溶剤と非溶剤の拡散速度の相異も重要な問題であり⁴¹⁾、最近も、ポリアクリロニトリル-ジメチルアセタミドのゲルを用い、同じジメチルアセタミド水溶液に浸漬したときの溶剤-非溶剤の交換反応についてモデル実験が行なわれ、通常の浴濃度では溶剤の逃散が水の浸入よりも早く、モデルゲルの重量は減少し、平衡状態でも、同じ傾向であることが示される。紡糸浴の溶剤濃度が高いときは、むしろゲルの重量は増加する。ゲルの内部で凝固に関連した明瞭な境界線が移動するが、これは溶剤組成が、臨界的な値になったときに生ずるもので、溶剤と非溶剤の流速比が一定という仮定で数式化したものとよく一致する⁴⁵⁾。ポリアミドの弾性率などを改善するため芳香族成分の含量を増すということが行なわれるが、この場合、融点の増加にともない、熔融紡糸や通常の溶剤による紡糸が除々に困難になる。この場合、強いルイス酸でポリマーとコンプレックスを作り、これを溶かす能力のあるものが溶剤として有用である。硫酸を用いたときの拡散の問題がしらべられているが、アジピン酸-テレフタルアミドポリマーについて、ノズルからの距離と湿フィラメントの半径の 2 乗およびデニールの関係をプロットすると、ノズルの近傍で、前者の方がいちじるしく大きく、浴の浸入が H_2SO_4 の逃散よりも速いことを示している。従って、紡糸浴の H_2SO_4 濃度を相当高くして(この場合 49%)、急激な凝固をさせることが、繊維構造、力学的性質に対して良好である⁴⁶⁾。同様の理由で脱溶剤速度が沈澱剤の拡散速度よりなるべく早くすることが好ましいことが、ビニリデンシアナミド-酢酸ビニル交互重合体の紡糸の場合にもみられる⁴⁷⁾。

固化にともなう相分離、結晶化の問題についてはここではのべないが、とくに前者について卓越した記載が A. Ziabichi の綜説¹⁾にある。

4. 繊維構造、繊維性能

繊維の最終的な構造およびその結果として発現される性能は、紡糸、延伸、熱処理などのいくつかの操作の結果であり、紡糸過程のみからえられる構造は、最終的な構造をきめるものではないが、延伸あるいは熱処理などの次の過程における構造変化をコントロールし、間接的にはあるが、最終製品の性能を規定する所大である。ここでは紡糸条件と繊維構造、繊維性能との関係を簡単にのべる。

まず繊維の分子配向の問題については、ノズル孔内の剪断流れにおける流動配向および伸長流(平行速度勾配の場合)における流動配向および網目構造の変形による配向の 3 つにわけて考察される⁴⁸⁾。はじめの 2 者については、それぞれの場合の速度勾配と分子の拡散速度との比、いいかえれば速度勾配と緩和時間との積によって配向度が決まるものと考え(勿論、流動配向後の配向の凍結が必要であるが)、とくに平行速度勾配の場合について、粘性媒体中に懸濁した硬い楕円体や可撓性のガウス鎖の溶液について、配向度と上記積との関係が計算されている^{49,50)}。3 番目の変形による配向機構はむしろ延伸過程で重要であり、溶液紡糸については実験結果がみられないが、今後検討を要する問題であろう。

繊維の微細構造については、結晶度、結晶の格子構造、結晶の形態などが問題となる。結晶度については、熔融紡糸の場合と異なり、湿式紡糸の場合には、紡糸したままの繊維の結晶度は紡糸条件を変えてもあまり大きく変らず、略平衡値を示す^{51,20)}。結晶形態については、溶液紡糸の場合、球晶はみられず、フィブリル構造が主体と考えられている¹⁾。

繊維の構造で重要な問題はその不均一性であろう。Statton⁵²⁾ が小角 X 線散乱が構造中の不均一性すなわち所謂マイクロボイドと関連づけられ、固化に際し容積と組成の急激な変化をとまなう溶液紡糸の場合、熔融紡糸にくらべて不均一性が大きいことを示してから、これをうらづける研究が多くなされている。ポリアクリロニトリル(PAN)-ジメチルスルフォキシド(DMSO)系湿式紡糸で、マイクロボイドはポリマー溶液が水溶性浴に吐き出される際多く、非水溶性浴では少なく、浴温、延伸浴温とも高ければ大となるが、これらの各種条件でえられた試料について、小角 X 線散乱の増加とともに、比重が小、水分保留量が大、断面形状、染色鮮明性が悪くなるということが定量化された⁴³⁾。なお、この PAN-DMSO 系でボイドの量はポリマー量の 1.5~2.5 倍以上にもなり、その多少は、ポリマー溶液が接する最初の浴の凝固力の大小に最も依存する⁵³⁾。なお、ボイドの多くできるような

条件が概して、断面の顕微鏡構造を円形に近づけるが、このような傾向は、内側への拡散速度/外側への拡散速度の比の増加にともなう^{42, 43)}。

アクリル繊維については、ポリマー組成、紡糸条件と繊維構造、繊維性能との関係について、前からの研究⁵⁴⁻⁵⁶⁾に加えて、最近も定量化、詳細化のすすんだ報文⁵⁷⁻⁶⁰⁾がみられる。重合体親水性基の影響について、島村、温品はアクリロニトリル-アクリルアミド共重合体の共重合量とともに、親水性をまし、マイクロボイドの減少、沈澱点、吸湿性、沸騰水収縮率、染色度の増加、風乾糸の比重の増加が認められ、沈澱構造の緻密化に有効であるが、 $-\text{CONH}_2$ 基のような非電離性基ではその効果があまり大きくないことを示した⁵⁷⁾。電離性の強さの効果をしらべるため、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体およびそのアルカリ処理物の湿式紡糸の結果、ナトリウム塩として強電離性化した後者の共重合体では、いちじるしく凝固系がち密化し、沈澱点の増加も大である。親水性重合体を混合紡糸することによっても緻密化の効果がえられる⁵⁸⁾。 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基のような強電離性基の導入は最も効果のあるものであるが、重合体の $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基含有量によって紡糸浴をでた直後の未延伸、風乾試料の緻密化には明瞭な差が認められるが、紡糸後、直統的に延伸、水洗、乾燥乾燥を施した試料では、乾燥過程における緻密化のためあまり差が認められなくなる⁵⁹⁾。なお、アクリロニトリル-*p*-スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体を水系紡糸浴に紡出してえた膨潤糸糸の延伸による配向効果は $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基含有量の大きいほど小さく、微結晶部分など結節点の生成が少なく不完全なためと考えられ、X線による結晶サイズも小さくなる⁶⁰⁾。親水性基に限らず、共重合体量を増加することは凝固の苛酷さをやわらげる作用があり脆弱性の改善の効果がある¹³⁾。紡糸浴について、凝固点(PAN-DMF溶液に沈澱剤を加えていったとき、濁度の急激に増加する点)と完全凝結点とがはなれているような浴を用いると緩和収縮率が大きく力学性質もよいという⁶¹⁾。結晶の発達に好都合な条件をとっていると考えられる。

ビスコースレイヨンタイヤコードのボイドと性質との関係も検討されている。この場合、ボイドは 0.5μ 以下で光学顕微鏡の解像力以下であるが、電顕でしらべたボイドの平均の径の増加とともに湿強度が明瞭に低下し、ボイドの長さとしの比の増加とともに、屈曲疲労性が低下する⁶²⁾。ポリビニルアルコールの糸糸形成を湿式紡糸、乾式紡糸、半熔融紡糸(ポリマー量50%程度の乾式紡糸)で行ない、小角X線散乱で検討すると、この順にボイドの大きさと量は減少し、また、湿式紡糸繊維の生成ボイドは脱溶媒速度の大きい場合ほど(芒硝浴>硫

酸亜鉛浴>苛性ソーダ浴)大、延伸によっては、圧縮融着によるボイドの減少よりもマクロボイドの増大が認められる⁶³⁾。なお、ボイドの容積の測定に、水銀細孔計を用いる方法が検討されている^{64, 65)}。

ビスコース繊維のスキナーコア構造に関しては、1960年頃で議論が一段落した感があるが、なお、スキナー部分とコア部分の分子配向の問題や、等方的複屈折度が後者において大であって結晶の大きさと関連づけられること⁶⁶⁾、染料拡散速度の分布の検討⁶⁷⁾など研究が詳細化されている。繊維構造の形成に関連して、いわゆる変態剤の作用についても詳細な検討が行なわれ、ビスコースの紡糸過程の第一段階で表皮層が形成されると同時に、変態剤-亜鉛キレート化合物のフロイドが表面を蔽って半透膜の形成に寄与し、相互拡散を抑制し、滲透による脱水作用を助長することによって、再生のおくれた状態で膨潤度の低下効果があらわれ、ちみつな繊維組織を形成するものと考えられている⁶⁸⁾。

5. その他

近年、耐熱性合成繊維への関心がたかい。芳香族環を含むポリアミド繊維(Nomex, 交互共重合ポリアミド繊維)、ポリベンズイミダゾール繊維、ポリオキサディゾール繊維、ポリチアディアゾール繊維、ポリトリアゾール繊維、ポリチアゾール繊維、ポリイミド繊維など、何れも分子鎖を剛くしたり、分子間相互作用を増して、融点およびガラス転移温度を上げることを意図したものであるが、反面、紡糸方法は溶液紡糸法に頼る例が多い。溶剤は酸、塩類などが多く、紡糸条件と繊維性能の関係もかなり詳細に求められてきている。これらについて、多くの報告がなされ、また最近はその総説もみられる⁶⁹⁻⁷³⁾。

もう一つは、ポリ- α -アミノ酸繊維に対する再検討が、各種アミノ酸の種類による改質の多様性と、他種繊維とのブレンドによる性能改善の可能性の期待から注目されている⁷⁴⁻⁷⁵⁾。ポリ-L-アラニン繊維、ポリ-L- γ -メチルグルタマート繊維、ポリ-L-メチオニン繊維などの合成蛋白質繊維であるが、何れも今の所水系あるいはアセトン系凝固溶を用いて湿式紡糸されるが、現在、問題はむしろ紡糸可能な高分子量のこれらポリアミノ酸を得ることと、適当な溶剤の選定であり、さらには、繊維製造中の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 転移と、その繊維性能への反映などについて検討を要すると思われる。関連して、ポリ-L-グルタミン酸水溶液の機械的変性と水溶液中での立体構造との関係が光分散の測定からしらべられている。ヘリックス部分は必ず応力によって β 構造となって折出しやすい⁷⁶⁾。ポリ-L-グルタミン酸の塩化ナトリウム水溶液中

でも同じような挙動が観察される⁷⁷⁾。この他、同系統の研究としてシンジオタクポリビニルアルコールの機械的変性能に関する研究は、従来よく判っていないノズル形状と流動中の結晶化の問題について、緒口を与えるものとして注目される⁷⁸⁾。

エンジュゲート紡糸については冒頭にのべた著書に、E.M. Hicks が総説を行なっているが、その後も紡糸方法についての研究が進み、混合成分からなる流れをノズルから吐出するに際して、その流れにおける各成分の配列とノズル面での孔の配列について工夫し、典型的なコンジュゲート構造繊維から、全く無秩序な成分分布に至るまでのいろいろの繊維をつくる方法などが検討され⁷⁹⁾、クリンプ因子についての関係を求めるために、パイメタルの場合と同じ方法による数学的解析や、クリンプ繊維の力学的挙動の解析が行なわれている⁸⁰⁾。

文 献

- 1) A. Ziabicki; "Man-Made Fibers, Science and Technology", p. 13 (H. F. Mark, S. M. Atlas, E. Cernia, Ed, Interscience) 1967
- 2) 前田; 工化, 63, 311 (1957)
- 3) 平井; 日化, 75, 1019, 1022, 1024 (1954)
Rheol. Acta., 1, 213 (1958)
- 4) A. Ziabicki, K. Kedzierska.; *Kolloid-Z.*, 171, 51 (1960)
- 5) A. Ziabicki, R. Takserman-Krozer; *Kolloid-Z.*, 198, 60 (1964), 199, 9 (1964)
- 6) H. Fujita, A. Kishimoto; *J. Chem. Phys.*, 34, 393 (1961)
- 7) H. Fujita; *Fortsch. Hochpolymer Forsch.*, 3, 1 (1961)
- 8) H. Fujita, E. Maekawa; *J. Phys. Chem.*, 66, 1053 (1962)
- 9) A. Teramoto, R. Okada, H. Fujita; *J. Phys. Chem.*, 67, 1228 (1963)
- 10) A. Kishimoto; *J. Polymer Sci.*, A 2, 1421 (1964)
- 11) F. N. Kelly, F. Bueche; *J. Polymer Sci.*, 50, 549 (1961)
- 12) G. Pezzin, N. Gligo; *J. Appl. Polymer Sci.*, 10, 1, 21, 1637 (1966)
- 13) L. S. Tzentsis; *J. Appl. Polymer Sci.*, 10, 1513 (1966)
- 14) 中島; 工化, 67, 349, 2133, 2138 (1964)
- 15) R. Takserman-Krozer, A. Ziabicki; *J. Polymer Sci.*, 1, 507 (1963)
- 16) R. Takserman-Krozer; *J. Polymer Sci.*, 1, 2487 (1963)
- 17) M. Yamamoto; *J. Phys. Soc. Japan* 12, 1148 (1957)
- 18) A. S. Lodge; in *Elastic Liquids*, Academic Press, New York, 1964
- 19) W. Philippoff, F. H. Gaskins; *Trans. Soc. Rheol.*, 2, 263 (1958)
- 20) W. Kast; *Kolloid-Z.*, 187, 89 (1963)
- 21) T. Hayahara, S. Takao; *J. Appl. Polymer Sci.*, 12, 1755 (1968)
- 22) A. G. Fredrickson; "Principles and Applications of Rheology", Prentice-Hall, 1964
- 23) J. Gavis; *Phys. Fluids*, 7, 1097 (1964)
- 24) J. C. Slattery and W. R. Schowalter; *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 1941 (1964)
- 25) A. B. Metzner, J. L. White etc.; *Trans. Soc. Rheol.*, 5, 133 (1961)
- 26) A. Ziabicki, K. Kedzierska; *Kolloid-Z.*, 171, 111 (1960)
- 27) R. L. Kruse; *Polymer Letters*, 2, 841 (1964)
- 28) A. Ziabicki; *Kolloid-Z.*, 175, 14 (1961)
- 29) W. C. Brinegar, M. E. Epstein; *Applied Polymer Symposia, Fiber Spinning and Drawing* 6 (1967)
- 30) R. M. Griffith; *Ind. Eng. Chem. (Fundamentals)* 3, 245 (1964)
- 31) 佐野, 西川; 化学工学, 29, 294 (1965)
- 32) 佐野, 西川; 化学工学, 30, 253 (1966)
- 33) 佐野, 西川; 化学工学, 30, 335 (1966)
- 34) 内山; 織学誌, 23, 283 (1967)
- 35) 小谷野, 長尾, 井上; 織学誌, 22, 191 (1966)
- 36) 滝沢; 織学誌, 17, 390 (1961)
- 37) 竹田; 織学誌, 19, 875 (1963)
- 38) 滝沢; 織学誌, 17, 397 (1961)
- 39) 竹田; 工化, 66, 721 (1963)
- 40) 竹田, 加藤; 工化, 67, 1285 (1964)
- 41) V. Gröbe, K. Meyer; *Faserforsch. Textiltech.*, 10, 214 (1959)
- 42) J. P. Krudsen; *Text. Res. J.*, 33, 13 (1963)
- 43) M. Takahashi, Y. Nukushina, S. Kosugi; *Text. Res. J.*, 34, 87 (1964)
- 44) 竹田, 温品; 工化, 67, 626 (1964)
- 45) D. R. Paul; *J. Appl. Polymer Sci.*, 12, 383 (1968)
- 46) M. E. Epstein, A. J. Rosenthal; *Text. Res. J.*, 36, 813 (1966)
- 47) 早浪, 宮崎; 織学誌, 20, 608 (1964)
- 48) A. Ziabicki, K. Kedzierska; *J. Appl. Polymer Sci.*, 2, 14 (1959)
- 49) R. Takserman-Krozer, A. Ziabicki; *J. Polymer Sci.*, A-1, 491 (1963)
- 50) R. Takserman-Krozer; *J. Polymer Sci.*, A-1, 2477 (1963)
- 51) N. S. Wooding; in "Fiber Structure" (J. W. S. Hearle and R. H. Peters, Eds., Textile Institute), p. 455, 1963
- 52) W. O. Statton; *J. Polymer Sci.*, 58, 205 (1962)
- 53) 竹田, 温品; 工化, 66, 1241 (1963)
- 54) 高橋; 織学誌, 17, 665 (1961)
- 55) 竹田, 温品, 加藤; 工化, 67, 1670 (1964)
- 56) V. Gröbe, H. Reichert; *Faserforsch. u. Textiltech.*, 16, 339 (1965)
- 57) 島村, 温品; 工化, 71, 449 (1968)
- 58) 島村, 温品; 工化, 71, 456 (1968)
- 59) 島村, 温品; 工化, 71, 1232 (1968)

- 60) 島村, 温品; 工化, 71, 1236 (1968)
61) R. B. Beevers; *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 1499 (1965)
62) W. M. Kaepfner; *Text. Res. J.*, 38, 662 (1968)
63) 川上, 森, 三好; 織学誌, 23, 533 (1967)
64) R. G. Quinn; *Text. Res. J.*, 33, 21 (1964)
65) 久保田, 土井, 大杉; 織学誌, 22, 356 (1966)
66) N. Barakat, A. M. Hindeleh; *Text. Res. J.*, 34, 581 (1964)
67) 大淵, 藤原, 小林, 石川, 有元; 織学誌, 22, 393 399 (1966)
68) 村上; 織学誌, 20, 87, 94, 194, 155, 223, 289 296, 303, 448, 519 (1964)
69) R. G. Spain, L. G. Picklesimer; *Text. Res. J.*, 36, 619 (1966)
70) J. Preston; *J. Polymer Sci.*, 4, A-1, 529 (1966)
71) *J. Polymer Sci.*, C 19 (1967)
72) 温品; 高分子, 17, 850 (1968)
73) 野口, 板谷等; 繊維科学研究所年報, 17, 30 (1964)
74) 野口; 繊維と工業, 21, 84 (1965)
75) 野口, 西, 板谷; 工化, 69, 745 (1966)
76) 吳, 近藤, 青山; 高化, 25, 344 (1968)
77) 吳, 近藤, 山辺, 岡村; 高化, 25, 477, 548 (1968)
78) 吳ら; 高化, 24, 577, 711, 715 (1967), 25, 55 62, 552 (1968)
79) W. E. Fitzgerald, J. D. Knudsen; *Text. Res. J.*, 37, 447 (1967)
80) W. E. Fitzgerald, G. B. Hughey; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 55, 37 (1966)
-