UDC 537.311.324.091:678.742.2

論 文

57-A25

低密度ポリエチレンの電気伝導に与える一軸延伸の影響

正 員 舩 井 正 義 (茨 城 大)

正 員 長 坂 秀 雄 (茨 城 大)

正 員 矢 作 吉之助 (早稲田大)

1. ま え が き

ポリエチレンは電気絶縁材料として優れているばかりでなく、工業材料として広く用いられているので多くの研究がある。しかし、高分子材料特有の複雑な構造のため、物性と微細構造の関係は十分解明されているとは言えない。

結晶性高分子の力学的特性が延伸により強く影響を受けることは良く知られている。これは結晶性高分子固体の微細構造が延伸によって変化し、内部構造が未延伸物と異なるためである。著者らは一軸延伸による高分子の微細構造の変化に注目し、微細構造の変化と電気伝導⁽¹⁾⁽²⁾や絶縁破壊電圧に与える影響⁽³⁾⁽⁴⁾について研究してきた。電気伝導に関して、高密度ポリエチレンフィルムの場合、導電率は延伸率 30% でわずかに減少するが、それ以上の延伸では次第に増加する。これは一軸延伸による c 軸配向が生じ、分子鎖間の結合を強化し、キャリア移動度を増加するためである。 γ 線照射低密度ポリエチレンの場合は、一軸延伸により電気伝導が減少した。延伸率 60% までは延伸によるエントロピーの減少や深いトラップが増加して、著しく導電率を小さくするが、更に延伸するとラメラが細分化し浅いトラップを生じ、ホッピングサイトが増加してキャリア移動度が増加し、このため導電

率が増加する。低密度ポリエチレンは高密度ポリエチレンに比べて非晶部が多いこと、 γ 線照射により架橋が生じやすいことが、延伸による構造変化に大きく影響しているものと考えられる。

著者の一人は、一軸延伸が絶縁破壊に与える影響についても検討しているが、絶縁破壊については非晶部の緊密化によるフリーボリウムの減少が著しい影響を与える⁽³⁾⁽⁴⁾。

分子量は電気伝導だけでなく、高分子の機械的性質に影響を与える。例えば、Andrew 氏⁽⁵⁾は分子量が大きいほど応力緩和弾性率が大きいと言い、Capaccio 氏⁽⁶⁾はヤング係数に影響を与えるとしている。

本研究は、密度がほぼ等しく分子量の異なる 4 種の低密度ポリエチレン試料を用いて、インフレーションフィルムを製作して、20°C で一軸延伸を行ない、一軸延伸が電気伝導に与える影響について、結晶配向、密度など内部微細構造や熱刺激電流測定によるトラップなどの検討から考察を試みたものである。なお、高分子材料は延伸により電気伝導に異方性を示すことが報告されているが⁽⁷⁾⁽⁸⁾、本論文では延伸方向に垂直な方向の電気伝導のみを取扱うことにする。

2. 実験方法

〈2.1〉 供試料 表 1 に示すように、分子量の異なる 4 種の低密度ポリエチレンをインフレーション法によりフィルムに作製した。厚さは $50 \pm 2 \mu\text{m}$ である。添加剤は含まれていない。

〈2.2〉 延伸方法 前報⁽¹⁾⁽²⁾と同一にした。すなわち、延伸温度 20°C でマシン方向に一軸延伸し、延伸速度 7 mm/min とした。延伸後は金属製わくで延伸

Effect of Uniaxial Elongation on Electrical Conduction in Low Density Polyethylene. By Masayoshi Masui, Member, Hideo Nagasaka, Member (Department of Electrical Engineering, Ibaraki University) & Kichinosuke Yahagi, Member (Department of Electrical Engineering, Waseda University).

舩井正義: 正員, 茨城大学工学部電気工学科

長坂秀雄: 正員, 茨城大学工学部電気工学科

矢作吉之助: 正員, 早稲田大学理工学部電気工学科

表 1 試料の特性
Table 1. Properties of samples.

試料	A	B	C	D
密度 (g/cm ³)	0.920	0.923	0.923	0.923
MI	0.25	1.0	3.0	5.0
$\bar{M}_n$	23,400	21,400	20,600	18,120
$\bar{M}_w$	112,600	94,800	97,200	76,400
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	4.8	4.4	4.7	4.2

状態のままフィルムを固定した。 l_0 を延伸前の試料長, l を延伸後の試料長とすると, 延伸率は $(l-l_0)/l_0 \times 100\%$ で定義される。

〈2.3〉電気伝導の測定 前報⁽¹⁾⁽²⁾と同一にした。すなわち, 応力緩和を考慮して一軸延伸後1時間以上経過してから電流測定を行なった。印加電源には積層乾電池を用いて, 印加電界が 1.47×10^4 V/cm (この領域ではオーム則が成立することが確認されている) になるように調整した。この測定に用いた電界の強さは便宜上用いられたもので, 特に選ばれたものではない。電流はエレクトロメータ (タケダ理研 TR-8641) を用いて測定し, 10 分値を用いて電気伝導を論ずることにした。10 分値を用いた理由は, 過渡電流項がかなり小さくなるためである。

〈2.4〉赤外二色比による配向測定 ポリエチレンの変形機構について, 赤外二色比による小野木氏ら⁽⁹⁾の研究があるので参考にした。前報⁽¹⁾と同様な方法を用いて赤外二色比を求めた。ただし, 本研究では偏光子にワイヤグリッドタイプ (前報に使用した AgCl に比べて透過率が優れている) を用いて, 720 および 730 cm⁻¹ における吸収を測定し, 二色比から配向関数 F を求め, 延伸率と配向の関係を示した。なお, F_a は結晶の a 軸, F_b は結晶の b 軸, F_c は結晶の c 軸の延伸方向への配向を示す。 $F=1$ は完全配向, $F=0$ はランダム配向, $F=-0.5$ は垂直配向を示す。

〈2.5〉熱刺激電流の測定 〈2.2〉節延伸方法の項で述べた方法により, 試料を 30% 延伸し, 24 時間以上延伸状態を保持後, 試料の緊張を解放し, 銀ペイントを用いて直径 20 mm の電極を付けた。銀ペイントを 3 時間以上自然乾燥させて後, 熱刺激電流 (TSC と略記) 測定に用いた。Kobayashi 氏ら⁽¹⁰⁾ (著者の一人と共同研究者) は延伸ポリエチレンを緊張状態で固定して TSC を測定したが, 今回は Kobayashi 氏らの用いた装置と別の装置 (東洋精器製作所製) を使用したので, 緊張状態では測定が困難なため, 試料を延伸後 3 時間以上緊張を保持して後, 緊張を解放した試料を用いて TSC 測定を行なった。電界励起により電荷

図 1 TSC 測定手順

Fig. 1. Scheme of the time chart for TSC measurement.

注入中に高電圧印加による放電を避けるため, クライオスタットを乾燥窒素で満たした。図 1 に TSC 測定手順を示す。まず, 電界励起によりトラップに電子注入を行なうため, 励起電界 60 kV/mm を 1 時間印加し, 次にコレクティングバイアス電界 2 kV/mm を印加しながら, 3 時間短絡した。この間, 充電電流は無視できるほど小さくなる。その後, 電流を測定しながら昇温速度 1°C/min で常温から 85°C まで昇温した。85°C でヒータの電源を切り, 自然冷却しながら降温時の電流を測定した。降温時の電流を伝導電流と考え, 昇温時の電流から降温時の電流を差し引いて真の TSC とした。なお, 電流測定は振動容量形電位計 (タケダ理研 TR-84) を用い, 電流のランダム雑音を除去するため, 利得 5, 時定数 4 s のアクティブローパスフィルタ増幅器を通し, 記録計を用いた。

3. 実験結果と考察

〈3.1〉微細構造 微細構造の変化について, 前報⁽¹⁾でも触れたが, 再び考察上必要であるから触れることにする。

試料フィルムはインフレーションフィルムであるので, 赤外二色比よりみるとオリジナル試料はごくわずかに a 軸配向している。ポリエチレンの配向については小野木氏⁽⁹⁾, 河合氏⁽¹¹⁾, 松元氏ら⁽¹²⁾, 笹野氏ら⁽¹³⁾の報告がある。笹野氏らは高密度ポリエチレンフィルムの高温および常温延伸を行ない, 配向, 長周期 (微結晶の周期的な配列における微結晶の重心間の平均距離), 収縮, 密度, 結晶化度の変化を測定し, 次の結論を得ている。すなわち, 常温延伸では降伏点 (延伸率 15~20%) までは長周期は増大し, それからやや平らな部分があって, 30~70% 延伸付近から延伸と共に減少する。長周期の増加は非晶相の延伸が挙げられる。また, 長周期の緩やかな減少はラメラの融解あるいは破壊が生ずるためと考えられる。高温延伸では融解再結晶化の可能性もあると述べている。

図2 延伸率と a 軸, b 軸, c 軸の
配向関数の関係

Fig. 2. Relation between orientation functions
of a -axis, b -axis and c -axis, and draw ratio.

次に配向について論ずる。試料フィルムを一軸延伸したときの赤外二色比による配向測定結果を図2に示す。この結果から、次第に c 軸に配向していくこと、および試料 B , C と試料 A , D の二つのグループに分類できる。試料 B が最も配向しやすいことを示している。 MI が大きいほど分子量が小さく、結晶化しやすいと言われている⁽¹⁴⁾。

密度変化について考察する。沖中氏ら⁽¹⁵⁾は、本研究に用いたものと同一な試料を用いて、延伸による密度変化を測定し、図3の結果を報告している。試料 A , B の場合は延伸により密度が増加するが、試料 C , D の場合は減少することがわかる。分子量の違いが微細構造の変化に影響することを示している。その他、延伸試料の密度を測定した例としては、Bettelheim 氏ら⁽¹⁶⁾は高密度ポリエチレンを延伸し、密度の増加を報告している。笹野氏ら⁽¹³⁾は 120°C で延伸し、密度の増加を報告している。岡島氏ら⁽¹⁷⁾は 128°C で延伸し、密度の減少を報告している。山口氏ら⁽¹⁸⁾は低密度ポリエチレンを 30°C で延伸し、延伸後 70°C で1時間アニーリングした試料では延伸率 50% で最小値を持ち、更に延伸すると密度が増加することを示している。それぞれの測定者間の測定条件の違いもあり、簡単に比較できないが、山口氏らの実験は本研究の条件に類似しており、参考になるものである。

〈3.2〉 一軸延伸と電気伝導 青笹氏ら⁽¹⁹⁾はポリエチレンの電気伝導はホッピング伝導でよく説明できることを報告している。常温ではキャリアが何であるか現在なお難しい問題であるが、電子であるという仮

図3 一軸延伸による密度の変化⁽¹⁵⁾

Fig. 3. Density variation due to uniaxial
drawing.

定のもとに議論を進める。

Lewis 氏⁽²⁰⁾によれば、電子による電流減衰機構の一つは次のようである。すなわち、電流 I , トラップ間の平均自由時間 τ_f とすると、

$$I \propto \exp(-t/\tau_f)$$

キャリアがトラップ中に滞在している時間 τ_i は

$$\tau_i = \nu^{-1} \exp(E_t/kT)$$

と表わされる。 ν は振動数 (an attempt to escape frequency) と言われ、キャリアが捕捉されたときと自由時のエントロピー差を表わす。延伸はエントロピーを減少し、 ν を減少させる。もし、測定時間が τ_i より小さいとき、一度トラップされたキャリアは電導に寄与しない(深いトラップとなる)。測定時間が τ_i より大きいときは、捕捉されたキャリアは電導帯に再び放出される(浅いトラップとなる)。トラップレベルを単一と考えて、キャリアの真の移動度 μ , 見かけの移動度 μ_e とすると

$$\mu_e = \frac{\mu \tau_f}{(\tau_f + \tau_i)} \approx \frac{\mu \tau_f}{\tau_i}, \quad \tau_f \ll \tau_i \text{ のとき}$$

すなわち、

$$\mu_e = \mu \tau_f \nu \exp(-E_t/kT)$$

このように Lewis 氏に従えば、見かけの移動度は減少する。本実験の減衰電流測定結果を図4~図7に示す。これらの図は Lewis 氏の結果⁽²⁰⁾に基づき片対数に描かれたが直線にはならない。これは良く知られているように、高分子のトラップ単位は単一レベルではないことに起因すると思われる。

表2に試料 B の減衰電流から測定時間を分割し、近似的に求めた τ_f の値を示す。 τ_f が時間と共に長くなっていくことがわかる。キャリアが近くのトラップから遠方へと捕捉されるためと考えられる。

次に、延伸と τ_f の変化を表3に示す。延伸により τ_f が減少することがわかる(試料 A を除く)。その理由として、延伸による trap site の増加に起因すると考えられる。試料 A については4種の試料中分子

図 4 30% 延伸試料 A の減衰電流

Fig. 4. Decay current for 30% drawn specimen A.

図 5 30% 延伸試料 B の減衰電流

Fig. 5. Decay current for 30% drawn specimen B.

表 2 未延伸試料 B の τ_f の時間依存性
Table 2. Time dependence of τ_f on undrawn specimen B.

測定時間 (min)	τ_f (s)	測定時間 (min)	τ_f (s)
0.5~1	1.6	5~6	6.9
1~2	2.6	6~7	7.0
2~3	3.8	7~8	8.8
3~4	4.8	8~9	9.8
4~5	6.5	9~10	11.1

量が最も大きく、密度が最も小さいことから微結晶の大きさが小さく⁽¹⁴⁾、延伸率 30% では他の試料に比べて非晶相の伸び（緊密化）による微細構造の変化が大きいため、 τ_f が他の 3 種の試料と異なった挙動を示していると考えられる。

図 6 30% 延伸試料 C の減衰電流

Fig. 6. Decay current for 30% drawn specimen C.

図 7 30% 延伸試料 D の減衰電流

Fig. 7. Decay current for 30% drawn specimen D.

表 3 延伸による τ_f の変化Table 3. Variation of τ_f due to uniaxial drawing.

試料	A	B	C	D
未延伸	9.2	11.1	12.3	9.5
30% 延伸	9.7	7.0	9.4	7.1

 $t=6\sim 10$ min で近似的に求めた。

延伸は前述のように、まず非晶相を引き伸ばす。これは結晶相と非晶相間の様相を変えることになる。Davies 氏⁽²¹⁾や Van Roggen 氏⁽²²⁾は、結晶相と非晶相の界面に物理的トラップが存在すると報告している。降伏点（延伸率 12%）を越えて 30% 延伸した試料の内部には新しい界面が作られていると考えられる。これは一部の微結晶が延伸方向に c 軸配向を始めているが、周囲の微結晶や非晶相の妨害を受けて十分配向できない状態であり、このような新しい界面は

図 8 電気伝導の一軸延伸の影響

Fig. 8. Effect of uniaxial drawing on electrical conductivity.

酸素を吸着し、トラップとなっている可能性もある。Boustead 氏ら⁽²³⁾は酸素をトラップ源として考え、実質的移動度を低下させる可能性は十分あるとしている。

延伸率 60% では更に c 軸配向が進み、笹野氏ら⁽¹³⁾の研究によれば高密度ポリエチレンの延伸では長周期が最大値を示す領域である。この延伸率では Molecular tie chain が相当強力で結晶相を結んでいると考えられるが、一方、分断される Molecular tie chain も増加しつつあると思われる。Patel 氏ら⁽²⁴⁾や Takai 氏ら⁽²⁵⁾は、結晶相と非晶相の界面に作られる“Physical Cavity”や橋かけが深いトラップの原因となっている。これらのトラップは導電率の減少の原因となる。

次に、延伸率と導電率（10 分値）の関係を図 8 に示す。導電率は未延伸試料の伝導率と比較して表示した。図 8 から試料 B, C と試料 A, D の二つのグループに分けることができる。この点については、〈4.4〉節で分子量の影響という観点から考察する。後述するように、試料 B, C は延伸率 30% で深いトラップを生じ、延伸率の増加と共に浅いトラップに転じていき、試料 A, D では浅いトラップを生じていると考えられる。笹野氏ら⁽¹³⁾は延伸率の小さい間は長周期が増加するが、更に延伸すると長周期が減少することを報告しており、この状態ではラメラの崩壊が生じていると考えられる。ラメラの崩壊はホッピングサイトの増加となり、ホッピングサイト間の距離を小さくし、電気伝導を増加していくと考えられる。

〈4.3〉熱刺激電流によるトラップの測定 ポリエチレンの TSC 測定は高松氏ら⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾によって行なわれているが、著者の一人⁽¹⁰⁾は延伸試料の TSC 測定を行ない、これまでに次の結論を得ている。室温以上の測定で 35, 45, 60°C にピークを生ずるが、45°C のピークは著しく大きい。これらのピークは結晶分散

図 9 試料 A の未延伸と 30% 延伸試料の TSC プロット

Fig. 9. TSC initial rise plot in undrawn and 30% drawn specimen A.

図 10 試料 B の未延伸と 30% 延伸試料の TSC プロット

Fig. 10. TSC initial rise plot in undrawn and 30% drawn specimen B.

に起因すると考えられる。45°C のピークは延伸の影響を受ける。延伸率 200% までの試料は未延伸試料に比べてピークが増加した。このピークは延伸により増加したトラップから解放された電荷キャリアによるものであると考えた。トラップの実体は延伸によるラメラの細分化や再結晶化によって作られる“Physical Cavity”によって説明できるとしている。

前述のように、分子量の異なる試料を延伸し、電気伝導を測定すると著しい差異がある。この結果を理解

図 11 試料 C の未延伸と 30% 延伸試料の TSC プロット

Fig. 11. TSC initial rise plot in undrawn and 30% drawn specimen C.

図 12 試料 D の未延伸と 30% 延伸試料の TSC プロット

Fig. 12. TSC initial rise plot in undrawn and 30% drawn specimen D.

するため、TSC 測定を行なった。TSC のデータから活性化エネルギーを求めるため、Initial Rise 法を使用する。図 9~12 図に J_{TSC} と温度 $1/T$ の関係を示す。表 4 に活性化エネルギーを示す。試料は電気伝導挙動に著しい差異のある延伸率 30% のものを使用した。

これらの実験結果は、延伸により試料 A, D の場合は活性化エネルギーが減少し、試料 B, C の場合は増加することを示した。これより試料 A, D の場

表 4 未延伸と 30% 延伸試料の TSC から求められた活性化エネルギー

Table 4. Activation energy obtained from TSC for undrawn, and 30% drawn samples.

単位 (eV)					
試料	未延伸試料	30% 延伸試料	試料	未延伸試料	30% 延伸試料
A	1.6	1.6	C	1.0	2.1
B	1.3	1.9	D	2.7	2.0

表 5 TSC の面積から計算された解放電荷の変化
Table 5. Externally observed charge variation calculated from area of the TSC peak.

試料	解放電荷量 (%)	試料	解放電荷量 (%)
A	130	C	172
B	87	D	127

未延伸試料からの解放電荷量を 100 として 30% 延伸試料の解放電荷量を表わす。

合は延伸により浅いトラップを生じ、試料 B, C は深いトラップを生じていることがわかる。

表 5 に TSC 曲線から求められた解放電荷を示す。試料 B の場合を除いて、延伸によりトラップ電荷が増加していることがわかった。Nikolskii 氏⁽²⁸⁾が分子運動と電子トラップとの関係を発表して以来、その関連性については多くの研究がある。

高松氏ら⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾は、TSC が極大を示す温度は粘弾性、熱膨脹率、NMR などの測定から得られる分子運動、転移現象を示す温度域に対応すると述べている。そして、40°C 付近に結晶分散による極大値が存在するとしている。

以上より、一軸延伸を行なうことによって分子鎖不整による“Physical Cavity”が結晶界面に生じてトラップの深さが変わり、キャリアの解放が促進されと考えれば、キャリアの解放と電気伝導の関係が説明できる。

〈4・4〉電気伝導に対する分子量の影響 次に分子量の影響について考察する。延伸による電気伝導への影響は、試料 B, C と A, D のグループに分けられる。これらの挙動は TSC による活性化エネルギーの違いによって説明できる。しかし、密度変化は試料 A, B はやや類似しているが、C, D とは相違がある。これらの変化は偶然に生じたものではなく、分子量の違いによる結果であると考えられる。分子量と分子量分布が応力-ひずみ特性に影響を及ぼすことが知られている⁽²⁹⁾。

一般にある分子量以下では諸特性が低く、ある分子量範囲で諸性質が増大し、分子量の大きいところで最大値に漸近する⁽³⁰⁾。Lawton 氏ら⁽³¹⁾はポリエチレン

の引っ張り特性が数平均分子量と共に増大し、分子量約 20,000 で極大を通り、数平均分子量が更に増加すると徐々に低下することを認めている。本研究に用いた試料 B と C の数平均分子量が 20,000 に近いことは、Lawton 氏らの結果との関連性が類推され興味深い。試料 A と D が微細構造の点で異なっているにもかかわらず、電気伝導の点では見掛け上類似の挙動をとる。この点について現在明確な理由を見つけないことができないが、試料 A の場合は分子量が大きく、分子鎖のからみ合いが多いと考えられ、延伸を増加させると、Molecular tie chain は切断されやすい。一方、試料 D の場合は分子量が小さいので、分子鎖のからみ合いも解けやすく、結晶相と非晶相の界面が変化して新しい界面を生ずるので他の試料と異なった挙動を示すと考えられる。

延伸による微結晶の配向については赤外二色比により測定できた。非晶相については、秩序がないという説とあるという説がある。延伸によって中間相ができるとも言われている⁽³³⁾。非晶相の秩序を測定した Yoda 氏ら⁽³⁴⁾の最近の報告もある。非晶相の配向について偏光けい光分光光度計により測定した例⁽³²⁾もあるが、非常に複雑である。

5. む す び

四つの分子量 (数平均分子量 $A=23,400$, $B=21,400$, $C=20,600$, $D=18,120$) の異なる低密度ポリエチレンフィルムを一軸延伸し、電気伝導と微細構造の関係を追究し、次の結論を得た。

分子量の異なる試料によって一軸延伸の影響は異なる。しかし、B と C は類似の挙動を示した。これらの導電率は延伸率 30% で最小値を示し、更に延伸すると漸増した。A の場合 90% までは変化が小さく、150% では著しく増加した。D では 60~150% でやや減少する傾向を示し、他の試料と傾向が著しく変わっていた。これらの挙動は B と C が延伸により深いトラップを、A と D が浅いトラップを生ずることに起因するとすれば比較的良く説明できる。このことは TSC の測定より求めた活性化エネルギーとも良く一致する。これらの変化は、分子量の違いによる分子鎖の流動性の違いによって配向や分子分断が異なり、“Physical Cavity”にも違いを生ずる。これらはトラップサイトになるので、導電性に著しい影響を与える。

終りに、試料作成に御協力いただいた日本石油化学株式会社、赤外二色比の測定に御協力いただいた日立製作所那珂工場 井上 隆主任、松平俊次主任技師、

桑名 勉氏、茨城大学理学部化学教室 古賀ノブ子助教授、仲野義晴助手、いろいろと御討論いただいた早稲田大学理工学部 大木義路助教授、同矢作研究室 沖中 陽氏、東 誠司氏など多くの方々のご好意とご協力による成果であることを報告し、厚くお礼申し上げます。

(昭和55年10月16日受付、同56年8月10日再受付)

文 献

- (1) 舩井・矢作:「高密度ポリエチレンの延伸による構造変化と電気伝導」, 電学論 A, **96**, 165 (昭 51-4)
- (2) M. Masui, H. Nagasaka & K. Yahagi: "Effect of elongation on electrical conduction in Gamma-rays irradiated low density polyethylene", *Japan J. Appl. Phys.*, **17**, 1719 (1978)
- (3) S. Mita & K. Yahagi: "Effect of elongation on dielectric breakdown strength in polyethylene", *ibid.*, **14**, 197 (1975)
- (4) K. Yahagi & Y. Maeda: "Temperature dependence of electrical impulse breakdown strength in elongated polyethylene film", *ibid.*, **16**, 1259 (1977)
- (5) R.D. Andrews & A.V. Tobolsky: "Elastoviscous properties of polyisobutylene", *J. Polymer Sci.*, **7**, 221 (1951)
- (6) G. Capaccio, T. A. Crompton & I. M. Ward: "Drawing behavior of linear Polyethylene", *ibid.*, **18**, 301 (1980)
- (7) S. Hirota: "Anisotropy study of electrical conduction in oriented polymers I", *J. Appl. Phys.*, **50**, 3003 (1979)
- (8) S. Hirota: "Anisotropy study of electrical conduction in oriented polymers II", *ibid.*, **50**, 3007 (1979)
- (9) 小野木・浅田・高木:「応力-ひずみ-赤外二色性の同時測定による高密度ポリエチレンおよびポリプロピレンの変形機構の研究」, 材料, **16**, 746 (昭 42-9)
- (10) S. Kobayashi & K. Yahagi: "Thermally stimulated current in elongated low density polyethylene film", *Japan J. Appl. Phys.*, **18**, 261 (1979)
- (11) 河合:「繊維の構造」, 繊維と工業, **2**, 106 (昭 44)
- (12) 松元・河合:「結晶性高分子の変形に伴う構造変化」, 繊維工學, **20**, 937 (昭 42)
- (13) 笹野・河合:「ポリエチレンの延伸機構」, 繊維学会誌, **27**, 1 (昭 45-1)
- (14) L. H. Tung & S. Buckser: "The effect of molecular weight on the crystallinity of polyethylene", *J. Phys. Chem.*, **62**, 1530 (1958)
- (15) 沖中・大木・矢作:「ポリエチレンフィルムのモロフォロジとインパルス絶縁破壊について」, 第13回電気絶縁材料シンポジウム予稿集, p. 53 (昭 55)
- (16) F.A. Bettelheim & R.S. Stein: "The change in density of low pressure polyethylene on stretching", *J. Polymer Sci.*, **31**, 523 (1958)
- (17) 岡島・三原:「高密度ポリエチレン皮膜の延伸に関する研究」, 繊維学会誌, **23**, 457 (昭 42-10)
- (18) 山口・柳川・木村:「延伸低密度ポリエチレンフィルムの非線型粘弾性挙動におよぼす延伸比の影響」, 同上, **32**, T-470 (昭 51-11)
- (19) 青笹・矢作:「ポリエチレン電気伝導における温度特性と時間特性の相関」, 電学誌, **91**, 743 (昭 46-4)
- (20) T. J. Lewis: "Some recently observed conduction phenomena in insulating solids", 第9回電気絶縁材料シンポジウム予稿集, p. 1 (昭 51)
- (21) D.K. Davies: "Carrier transport in polyethylene", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **5**, 162 (1972)

- (22) A. Van Roggen: "Electronic conduction of polymer single crystals", *Phys. Rev. Lett.*, **9**, 368 (1962)
- (23) I. Boustead & A. Charlesby: "Thermoluminescence in polyethylene I. Electron traps", *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 316**, 291 (1970)
- (24) G. N. Patel & A. Keller: "Crystallinity and the effect of ionizing radiation in polyethylene", *J. Polymer Sci. Polym. Phys.* (edited), **13**, 303 (1975)
- (25) Y. Takai, K. Mori, T. Mizutani & M. Ieda: "Investigation of traps in γ -irradiated polyethylene by photo-stimulated detrapping current analysis", *Japan J. Appl. Phys.*, **15**, 2341 (1976)
- (26) 高松・深田: 「ポリエチレンおよびテフロンエレクトレットの脱分極電流と分子運動」, 理化学研究所報告, **45**, 73 (昭 44)
- (27) 高松・深田: 「ポリエチレンおよびパラフィン類のエレクトレット熱分析」, 同上, **46**, 131 (昭 45)
- (28) 10) を通して, V. G. Nikolskii & N. Ya. Buben: *Proc. Acad. Sci., USSR. Phys. Chem.*, **147**, 896 (1960)
- (29) J. A. Yanko: "Physical properties of fractions of GR-S and their vulcanizates", *J. Polymer Sci.*, **3**, 576 (1948)
- (30) L. E. Nielsen 著 (小野木 訳): 高分子の力学的性質, p. 111 (昭 47) 化学同人
- (31) E. J. Lowton, J. S. Balwit & A. M. Buche: "Properties of irradiated Polyethylene", *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1703 (1946)
- (32) 住田・日内地・宮坂・石川: 「ポリエチレンの分子配向に及ぼす Filler 充てん効果」, 高分子論文集, **34**, 103 (昭 52)
- (33) 和田: 高分子の固体物理, p. 242 (昭 46) 培風館
- (34) O. Yoda, I. Kuriyama & A. Odajima: "Interchain ordering in amorphous solid polyethylene", *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 18 (1978)