高分子の結晶と非晶構造

高 柳 素 夫*

高分子とは何かを構造の面から浮き彫りにするため、低分子との比較から出発し、プラスチック、フィルム、繊維などで強さを表わす高分子の特長が、ラメラ晶、球晶間の tie-link による網目構造的なものに関係していることを強調した。他方、無定形ガラス状態にある高分子について、ランダムコイルか特殊な形態をとるのかという問題を提起した。次に高分子が結晶を形成する因子について説明し、結晶弾性率を解説した。結晶、非晶両領域の共存する高次構造を説明する基礎として、希薄溶液から単結晶の析出する機構を考察し、次に熔融状態からの球晶の生成とその高次構造について述べた。ラメラ晶の規則的集合からなる球晶の変形を基本的な過程に分離して説明し、最後に配向結晶化による配向物の構造の特長を指摘し、強度を支配する tie-link の存在をここで再び強調した。

1. 低分子と高分子との類似点

「高分子とは何か」を構造の面から浮き彫りにしてみたい。高分子はプラスチック、繊維、ゴムなどの材料を

高柳素夫氏 昭和17年九州大学工学部応用化学科卒業、引きつづき講師となり、昭和19年11月助教授、昭和35年5月教授となり今日に至る。研究歴は1950年ごろから高分子の構造と物理との関係を研究の中心とする。その前に行なった高分子合成には、いま郷愁的な愛着を感じているが手がとどかない。

構成して、強く、じん性があり、研究の対象としても、低分子化合物とは全く別種のものであるとの印象が深い。低分子の微粉状結晶を寄せ集めても、決して高分子の機能を代替させるわけにはゆかない。その相違を明確にするのに、低分子と高分子との類似点を検討することも一つのゆき方かと思う。

メタン、エタン、プロパン、ブタンを経て、いわゆる n -パラフィンからポリエチレン (PE) への系列について結晶させた状態での構造と物性の変化をたどることにする。炭素数をそろえた n -パラフィンの結晶構造は、その単結晶について正統的な X 線構造解析から求められるが、ポリエチレンの延伸物の X 線繊維回折図形も Bunn¹⁾ により求められ、両者は第1図に示す全く同じ結晶構造を与える。したがって、原子間、分子間距離に相当する数 Å の尺度で見ると低分子と高分子に差はない。

このような単位胞の積み重ねからなる単結晶について比較したものが、第2図 (a), (b) である。(a) は n -パラフィン ($C_{36}H_{74}$)²⁾, (b) が PE である。これらの板状晶の形は全く相似であり、第1図 (b) の ab 面の二つの対角線のなす角 ϕ はひし形の単結晶の鋭角の頂角と完全に一致する。厚さは若干 PE の方が厚い。ここでも低分子、高分子の差は一見ないといえよう。

* Motowo TAKAYANAGI 九州大学(工学部応用化学教室・812 福岡市箱崎) 教授・工博
Crystalline Structures and Non-crystalline States of Polymers

これらの結晶を物性面から見よう。 n -ヘプタン($n=3$)から PE までの単結晶の厚さを構成する主鎖 CH_2 基数 n に対し、結晶内の分子鎖の剛体的回転、またはねじれの起こる温度を T_{max} , α として n の対数に対しプロットした結果が第3図である³⁾。PE 単結晶の厚さが $100 \text{ \AA}$ であれば、第3図の $n \approx 80$ に相当する。分子軸の回転またはねじれの起こる温度 T_{max} , α は、 n -ヘプタン($n=3$)から分子量 $(5 \sim 10) \times 10^4$ の PE に到るまで連続的に変化し、はっきりした境目はない。対応温度を 40°K から 340°K まで大幅にずらせば、結晶内の分子運動はよく対応する。

このような状態にある PE の単結晶を集めてみても、パラフィンの粉末の集合体と同様、プラスチック、繊維、フィルムとして示される高分子特有のじん性や強度は現われてこない。強度を表わすには、これらの単結晶と同性格のラメラ晶を強力な共有結合から成る分子鎖で結んでやらねばならない。ラメラ晶を結ぶ分子鎖を tie-molecule または tie-link と呼ぶ。単結晶、ラメラ晶、

球晶の関係は 4. で述べることにして、ここでは、Keith, Padden⁴⁾ が PE を n -パラフィンと共結晶化したのち、パラフィンを洗い去り、ラメラ晶の存在を明確にした電子顕微鏡写真を第4図に示し、tie-link の存在を確認しておこう。

第4図を見れば、結晶組織の中で応力を支えているのは、工事場のロープのように張りめぐらされた tie-link であることがわかる。結晶性高分子は tie-link の網目構造により構造され、基本的な構造の崩壊が高応力下に起こらない範囲では、非晶領域は単にラメラ間のすき間を充テンしているにすぎないといつてよいであろう。これらの詳細は 4. にゆずる。

その前に、次章においては、プラスチックのあるものは無定形状態のままでも有用であるが、その構造につき、またそこからラメラ晶が析出してくる母相としての構造面からの理解を深めよう。

3. では、PE を含め、一般ポリマーがどのような因子で結晶をつくるのかを説明し、本来結晶のもつべき性質、とくに結晶弾性率を構造の面から説明する。

第1図 ポリエチレンの結晶構造 (Bunn¹⁾による (a) 全体図, (b) ab 面への投影図

20周年記念特集「現代の高分子」内容

第一部 高分子とは何か

歴史——	巻 号 頁
高分子化学の確立	桜田 一郎 20 [228] 167
高分子物理の歴史	岡 小天 " [228] 177
物 性——	
固体高分子の力学特性	和田八三久 20 [229] 238
高分子鎖の分子運動	山本三三三 " [229] 245
高分子系の流動特性	小野木重治 " [229] 254
溶液の熱力学	中島 章夫 " [229] 267
構 造——	
高分子の結晶と非晶構造	高柳 素夫 20 [230] 342
多成分系高分子の高次構造と物性	畑 敏雄 " [230] 357
情報担体としての高分子	斎藤 信彦 " [230] 368
反 応——	
高分子生成反応の特質	鶴田 禎二
高分子反応	大河原 信
高分子系の分子運動と反応	田畑 米穂

第二部 高分子工業のあゆみ

合成高分子工業はいかにしてはじめられたか [座談会]

司 会 岩倉 義男
メンバー 星野孝平, 古谷正之, 大島敬治
児玉信次郎, 下里錠次

現代の高分子工業と科学

織 維——	
繊維工業と高分子物性	真島 利三
繊維工業と高分子合成	鈴木 三男
プラスチック——	
熱硬化性	高橋 秋水
熱可塑性	後藤 敏英
加 工	村上 健吉
ゴム・紙・フィルム——	
ゴ ム	大西 章
	藤本 邦彦
紙	水口 一男
フィルム	高橋 儀作
接着剤	沖津 俊直

第三部 未来に期待されるものは何か

モレキュラーデザイン
高分子と生体
高分子工業の将来 (資源・公害問題を含めて)
〈内容検討中, 筆者交渉中のものもあります〉

(a) $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ (Dawson ら²¹),

(b) ポリエチレン

第2図 n -パラフィンとポリエチレンの単結晶 (電子顕微鏡写真) (福田, 高柳)

4. は前記の結晶組織の問題を解説するが、その前に、希薄溶液から分子の長さと比較にならぬぐらいに薄いラメラ状の単結晶が析出する理由を、ついで、溶解物、濃厚溶液からのラメラ晶とその集合体である球晶の構造について述べ、5. で球晶の変形機構をその構造に基いて解説しよう。

6. では、分子鎖が配向し結晶化した状態で、繊維、フィルムなどを形成し、そのさい複雑な異方性の強い高次構造をとる。その発生機構についての最近のモデルをあげ、その理解に基き将来強度を高める可能性を検討して終えることにする。

2. 無定形状態の構造

高分子の無定形状態にはゴム状態とガラス状態とがあるが、前者については別の講座が用意されているので、ガラス状態の構造について述べる。

熔融状態でもつれ合いながらミクロブラウン運動をしていた分子鎖は、温度が低下してゆくとともに、分子鎖

セグメントはポテンシャルの谷にトラップされ始め、粘性が増してきて、ガラス転移温度 (T_g) 付近でガラス状態に移行する。室温でガラス状態であれば、いわゆるガラス状プラスチックとなり、弾性率 10^{10}dyn/cm^2 以上のかたさになる。ポリスチレン、ポリメタクリ酸メチル、ポリカーボネート、熱硬化性ポリエスエルやエポキシ樹脂などがその例である。ポリ塩化ビニルもわずかに結晶性であるが、その力学的挙動からはこの部類に含めてさしつかえない。 75°C の T_g を越えるとゴム状になることは周知であろうから。

上述のようなガラス状高分子の生成を考えて、全くそれには規則性がないという見方がある一方、準結晶的な規則性がありそうだという見解もまたでてきている。とくにガラス状高分子が粒状構造をとるという見方は、電子顕微鏡による観察に基いている場合には単なる推論とたたづけるわけにはゆかない。

前者の考えは、 T_g 以上の液体またはゴム状態にあれば分子鎖の形態は熱力学的平衡状態にあり、 T_g に近づ

ポリエチレンの n は単結晶厚に相当するもの、 n -パラフィンの n は両端メチル基を除く、破線は分子軸のまわりの剛体回転を仮定して計算した関係。 n -パラフィンの融点も実線で示す。

第3図 n -パラフィンとポリエチレン単結晶の結晶分散温度 $T_{\max, \alpha}$ とメチレン基数 n との関係 (Kambour, Robertson³⁾ より)

くとともに分子鎖の局所的運動、すなわち低分子と同じに拡散による位置変化にも難渋する結果、 T_g 以下では冷却前の平衡状態がそのままガラス状態にもちこされているという見方である。この点を直接実証する意図で、分子コイルの寸法を分子の末端間距離として実測した例がある。

Krigbaum ら⁵⁾ は単分散ポリスチレンの分子鎖のうち、5% の分子鎖の両端を銀原子で置換したものを用い、X線小角散乱により、銀原子間の平均自乗末端間距離の平方根を評価し、分子量 87,000 のもので T_g 付近のガラス状態で $269 \text{ \AA}$ の値を得ている。これを、 θ 溶媒中での理想的分子コイルの広がり仮定して得られる $217 \text{ \AA}$ と比較すると、全く一致するといわないまでもかなり近い。Flory あるいは Bueche の教科書にはバルクの中の分子鎖は θ 溶媒中の分子コイルと同様の状態にあると述べていることが支持されるわけである。

Flory ら⁶⁾ はポリジメチルシロキサンが触媒の存在で自由に開環、閉環して平衡状態に達したとき、コンフォメーションの関係から起こるセグメントの接触の程度で、各種の寸法の環ができる。その割合を評価し、 θ 溶媒中での理想的な分子コイルの形について計算したものと比較した結果、 $50 \text{ \AA}$ 以上の環については実験結果と一致することを示した。ガラス状態ではないが、 110°C のバ

ルクで θ 溶媒の場合と同様な分子形態が見られるということもバルク中の分子コイルのランダムコイル形態を支持する方の結果である。

一方、Robertson⁷⁾ はバルク中で分子鎖の平均末端間距離は θ 溶媒中の値を満足しながら、この分子コイルを平面的に圧縮したような形態をとる結果、分子鎖は相互に平行となろうとし、一種のパラクリスタル的な構造をとることを示唆している。彼の理論は、円筒状のセグメントの連結されたものから成る分子鎖のモデルから出発し、同じポリマーの無定形物の密度 ρ_a がその結晶の密度 ρ_c に対し、PE, PP, PC, PVA などの各種ポリマーについて 0.85 から 0.95 の間にある事実を計算している。彼のモデルによれば、バルク中で分子鎖が θ 溶媒中のようにランダムコイルであるならば、0.652 以下という数字が得られる。これは実際よりもバルクの密度が低すぎる。彼の計算結果は、セグメントの直線的連結と 180° ループとの組合せを否定するものではなく、これは、後述する単結晶の折りたたみループ構造に近いものを想像させる。

一方、電子顕微鏡写真からガラス状高分子は直径 $100 \text{ \AA}$ 程度の粒子から成る粒子構造をなすという観察がある。Yeh, Geil⁸⁾ の無定形 PET の例を第5図に示す。彼らによれば、これらの粒子は延伸、熱処理すると配列する。粒子の内部には空間充テン率のよいコンフォメーションをもつ部分が集まり、ある種の準結晶的構造をとり、粒子間に充テンしにくいコンフォメーションの部分が残るのではないかと考えている。

同様な観察は Frank ら⁹⁾ によりポリカーボネート(PC) についてなされている。PC を $T_g(150^\circ\text{C})$ 以下の 110°C で熱処理したものを、酸素イオンエッチングすると数 $100 \text{ \AA}$ の粒子構造となり、 T_g 以上の熱処理で再度消失することを報告している。ポリエチレン¹⁰⁾、ポリメタクリル酸メチル¹¹⁾ については、粒子の膨潤効果が観察されている。

物性的に見れば、同じポリマーについての $T_g(^{\circ}\text{K})/T_m(^{\circ}\text{K})$ が多くのポリマーを通じ $2/3$ の値を示すことは、ガラス状態が、 T_m を支配する構造的因子とほぼ同じ因子に支配され、結晶内と同様なコンフォメーションを無定形ガラス状態でもとる側ではないかと思わせるものがある。著者ら¹²⁾ は分岐のない側鎖をもつアイソタクチックポリ- α -オレフィン系列の化学構造と粘弾性との関係を調べ、 T_m と、 α, β の力学分散温度位置を側鎖炭素数 N で整理すると、完全な相関がみられ、この結果を説明するのに結晶構造における分子鎖のコンフォメーションが、非晶域、溶融物中にもそれに近い形で存在することを示唆し、溶融物のX線回折結果からもそれを支持す

第4図 ポリエチレンのラメラ晶束間、球晶間の tie-link の電子顕微鏡写真
(Keith, Padden, Vadimsky⁴⁾)

る結果を得た。

3. 高分子の結晶構造

1軸方向に分子鎖を配向させた試料につき、X線を分子軸に直角に入射して得られるX線回折図は繊維図形を示し、低分子化合物の単結晶の特定の軸のまわりの回折X線回折図と相違するところはない。これをX線構造解析の手法に従って、対称性を検討し、単位胞を求め、比重を参照して、単位胞中に含まれる単量体単位の数を決めることができる。単位胞は結晶のもつべき対称性などの条件を完全に満たした最小の構成要素であって、これを各軸に沿って必要なだけ積み上げると、三次元的な実際の結晶を構成できるものである。ここで低分子結晶と異なる点は、一方向において単位胞の境界面を主鎖を構成する主価結合が横切るという点である。単位胞のこの方向の軸の長さが繊維周期に相当する(第1図)。

X線構造解析によれば、さらに分子鎖が結晶の中での形態、すなわちコンフォメーションと、分子鎖の充填される空間的關係が決定できる。島内ら¹³⁾が各種のポリマーの結晶中におけるコンフォメーションを総合し

た結果は、トランス(T)、両ゴーシュ(G, G')の適当な組合せのくり返しとして整理できることを示している。たとえば、ポリエチレンは結晶中では全部Tから成り、アイソタクチックポリプロピレンはTGTGのくり返しで3₁ラセン、すなわち3個の単量体単位、6個の主鎖原子でラセンを1回まわるといふ形になる。

T, G, G' というコンフォメーションは一般にエネルギー安定の位置に相当する。この点を説明するには、すでに知られている原子間距離、結合角をほぼ満足し、かつ同じ主鎖中の結合していない原子間に作用するポテンシャルエネルギー(たとえばPE分子では van der Waals 力)を、単量体中のすべての単結合内部回転角の関数として、とりうる限りのコンフォメーションについて計算してみると、上述の T, G, G' の適当な組合せのところエネルギー極小の安定構造となるのである。

分子間力の影響もあるが、van der Waals 力であれば、やはり一つの分子鎖の結合の内部回転により現われる非結合原子間の相互作用の方がはるかに支配的である。一例としてポリイソブチレン(PIB)の例をあげてみる。2種の主鎖単結合 ψ_1 , ψ_2 を区別して、0~360°

のあらゆる値の組合せについて、De Santis ら¹⁴⁾が計算したポテンシャルエネルギーの等高線図を第6図に示す。第6図から明らかなように、6個のエネルギー極小が認められ、1対をなす各対3個の極小点間のポテンシャル障壁の高さはきわめて低い。第7図は第6図の破線に沿った部分のエネルギー曲線と極小値に対応するコンフォメーションを示す。このうち $\phi_1 = \phi_2 = \pm 85^\circ$ のコンフォメーションは PIB の X 線回折から得られた $\phi_1 = \phi_2 = \pm 77.5^\circ$ の 8_2 ラセン構造¹⁵⁾ とかなりよい一致が得られる。この場合の計算には隣接する分子鎖との相互作用は考慮していない。ただ、等ポテンシャルで低障壁のコンフォメーションが存在しうるときは、分子間力がデリケートな影響を結晶構造に与えるのであろう。現在のところ、これらの計算は一般に結晶中の実際のコンフォメーションをつねに決定するといえるほど厳密な段階にはない。

分子間力には van der Waals 力の他に双極子間相互作用、水素結合、イオン結合などがある。X 線による結晶構造解析による一つの利点は特殊な分子間力の存在を原子間距離から指摘できることである。セルロース結晶中の隣接分子の酸素原子の最近接距離は、van der Waals 力による距離 $3.6 \text{ \AA}$ よりはるかに短い $2.5 \text{ \AA}$ であり、強力な水素結合の存在を示している。市販のポリビニルアルコール (PVA) がアタクチックでありながら、50% 近く結晶するのはこの水素結合の強力な吸引力の結果であり、このような分子間力のないアタクチックポリプロピレンでは、その構造的な不規則性のために三次元的な規則性をもつ格子を形成しえず、ゴム状（高分子量のとき）の無定形状態に止まる。

分子間力の影響まで論ずるとすれば、分子鎖のコンフォメーションの問題から、これが結晶格子の中にどのように充テンするかという結晶構造の問題に移ることになる。再び簡単と思われるポリエチレンの結晶に戻ろう。斜方晶系で $a=7.40 \text{ \AA}$, $b=4.93 \text{ \AA}$, $c=2.53 \text{ \AA}$ （繊維周期）の値をもち、3軸のなす角度は直角である。 c 軸に垂直な ab 面上への分子鎖の投影は第1図(b)に示した。

小田島、前田¹⁶⁾は各分子鎖間の相互作用を、12種の H-H 対、24種の C-H 対、18種の C-C 対について考慮し、計算した結果、 b 軸とジグザグ平面とのなす角度は 48° となった。Bunn (1939) の 20°C における実測値は 41.2° である。また格子エネルギーの計算値は $1.76 \text{ kcal/mol CH}_2$ であるが、実測値は Billmeyer (1957)¹⁷⁾によれば $1.838 \text{ kcal/mol CH}_2$ となる。

小田島らはこれ¹⁶⁾らの計算をすすめて、弾性率の 9

第5図 ガラス状ポリエチレンテレフタレートの粒状構造の電子顕微鏡写真 (Yeh, Geil⁹⁾)

第6図 ポリイソブチレン鎖の内部回転角 ϕ_1 , ϕ_2 に対するポテンシャルエネルギー等高線図 (De Santis ら¹⁴⁾)

種のテンソル成分を評価している。これらの値の組合せで、いかなる方向からのひずみに対してもその方向の弾性率が計算できる。分子軸方向に伸張すると、隣接分子鎖間の距離がひらいて、その分の仕事を必要とするという関係にあって、分子軸方向の弾性率も単純ではない。しかし、 C_{33} というテンソル成分の値 $257.1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ (20°C) は、 c 軸方向の引張弾性率 E_c の 256.4 dyn/cm^2 と 0.2% 程度しか相違しない。一方、 a, b 軸方向の引張弾性率 E_a, E_b はそれぞれ 4.76×10^{10} , $8.33 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ と計算される。

第1表 結晶の弾性率測定値 (桜田ら¹⁸⁾) (hkl) 格子面に垂直な方向の引張弾性率

高 分 子	分子軸方向の弾性率 $10^{10}(\text{dyn/cm}^2)$	分子軸に垂直な方向の弾性率 $10^{10}(\text{dyn/cm}^2)$
ポ リ エ チ レ ン	240 (002)	3.2 (200) 3.9 (020)
ポリビニルアルコール	255 (020)	8.9 (200) 4.7 (002)
ポ リ プ ロ ビ レ ン	42 (003)	2.9 (110) 3.2 (040)
isotact-ポリスチレン	12 ($10\bar{2}$)	
ポリオキシメチレン	54 (009)	8.0 ($10\bar{1}0$)
ポリエチレンオキシド	10 ($20\bar{7}$)	4.4 (120)

第7図 第6図の破線部分のエネルギー曲線と、それに対応するポリイソブチレン鎖の形態 (De Santis ら¹⁴⁾)

弾性率のテンソル成分の値は理想的結晶について理論的に計算したものであって、実測値と直接比較できないのである。それは、金属の単結晶のように実測可能な寸法をもつ高分子単結晶が得られないからである。

桜田ら¹⁸⁾は各種高分子の配向物、たとえば繊維に応力を加え、その応力がそのまま結晶に到達すると仮定し、そのさいの結晶格子の拡大をX線回折を用いて測定し結晶弾性率を評価している。第1表にその結果を示す。

ここで PE と PVA とは分子鎖は平面ジグザグ状であり、以下の高分子はラセン構造をもつ。ラセンコンフォメーションの分子軸方向の弾性率が低いことは、結合のまわりの回転、すなわち内部回転のバネ定数が低く、分子鎖が伸びやすいため、このことは、バネ定数に関して分光学的データから評価した値を用いても説明できる。

4. 高分子の単結晶と球晶

1. に述べた PE の単結晶は、トルエン、四塩化エタンなどの 0.01~0.05% 溶液を 80°C 近い温度に保っておくと得られる。Keller が 1957 年に分子の折りたた

み構造を提案したのは、6000 Å の分子鎖長でありながら、単結晶の厚さは 100 Å であり、かつその電子回折図形はひし形の板面の垂直に分子軸 (c 軸) が配向し、ひし形の長軸方向が a 軸、短軸方向が b 軸方向であることに一致することを主な根拠としている。

高分子の結晶の薄いことは熱力学的理由によるのではなく、速度論的な理由からである。熱力学的には分子鎖長全体にわたり伸び切った結晶を形成することが望ましいのである。しかし、ふつうの結晶化条件下では分子鎖がラメラ状結晶の厚さで上下に折りたたまれて成長していく過程の方がより速く進行するのである。

もう少し詳しく説明しよう。溶液中の分子はミクロブラウン運動をしながら各種の形態をとるうち、偶然にも表面積対体積の小さい結晶めいた形をとり、表面自由エネルギー分だけの不安定さはあるが、内部で結晶したことによる体積自由エネルギー減少分だけ安定となる。後者の方が優勢となれば単結晶の核は成長して行くのであるが、分子の集まる途中でどうしても表面エネルギーの割合の大きい過程を経る。その場合のもっとも不安定な状態が臨界核である。温度が高ければ熱運動が活発なだけ臨界核の内部の安定化の効果は少ない。したがって結晶化温度が融点に近づくほど、集合体の寸法は大きくないと臨界核になりえない。いい換えるとラメラの厚さには大きい核が必要である。核の形であるが、表面積対体積の比を小さくしようとすれば球状であるが、結晶であれば方向によって表面自由エネルギーの値が違うので、不安定な面に直角な方向の結晶格子は発達したものでなければならない。かりに方向性に大差ないとすれば立方体に近いものとなり、第8図のような形が提案される。ここで、熱力学的に安定なものは伸び切った分子から成る結晶であるにせよ、上の議論でいえば最初から分子の束が針のように細い状態を経て成長していくことになるから、テフロンのようによほど剛直な分子でない限り、臨界核は不安定であり、存在の確率はほとんどありえないことになる。それより、第8図のような形を経ていく方が、まだ臨界核の生成自由エネルギーは低いから生じやすいと

いうわけである。

ところで、単結晶の一次核は安定化したとして、その表面に分子鎖が折りたたまれていく過程には、また表面核生成の機構が入ってくる。単分子層厚の折りたたみが臨界核となるまでは、不安定な過程の連続であるが、それを越えた後の成長は順調に折りたたまれて行く。この場合、成長面の厚さは成長し始めたのち一定であると *a priori* に仮定した理論が Price¹⁹⁾ と Lauritzen, Hoffman²⁰⁾ の理論であるが、(第 9 図 (a)), その後折りたたみ鎖の長さは、温度により変動しようとして、理論の精密化が Frank, Tosi (1961), Price (1961), Lauritzen-Passaglia (1967) らによりなされてきたが、Keller の総説²¹⁾ はこれらの事情を解説している。第 9 図 (b) には折りたたみ厚の変動を示す模型図を示す。図を見れば、一次核の厚さより長い分子鎖部分が成長面に付着することは、エネルギー的に不利であることがよく理解されよう。このため単結晶層が平均して均一となる

このような計算によると、低温になるほど揺動による面の粗さは大きくなる。ラメラ厚から逆算したループ面の表面自由エネルギーは $40 \sim 160 \text{ erg/cm}^2$ と人によりちらばっている。分子パラメーターから単結晶の厚さを $100 \text{ \AA}$ と逆に評価するには、現在未評価パラメーターが多すぎるのである。

線状ポリエチレン以外の結晶性ポリマーについては、ナイロン、ポリエステル、アイソタクチック各種ポリ- α -オレフィン、ポリオキシメチレン等々いずれも単結晶を生成することができる。連続ぶさ状ミセル構造をとると認められてきたセルロースでさえ、前田ら²²⁾により、最近、メタノールと水酸化ナトリウムを等量含んで、セルロースの分子内水素結合を切断し、分子を曲がりやすくするような溶媒からは、やはり $100 \text{ \AA}$ 程度の厚さの折りたたみから成る単結晶が生成することが示された。

第 10 図は(110)という特定の結晶面から回折してきた電子線を用いて撮影した PE 単結晶の暗視野像で、2 枚の単結晶はある角度をなして重なっているため、2 枚の「すだれ」を重ねたときの大きな縞模様と同じ理屈でモアレ図形が現われている。いかに折りたたみ成長面が規則正しく配列しているかがわかるであろう。しかし縞模様の中にまれにモアレ線が途中で中絶した部分が見られる。この部分には刃状転位が一方の結晶板に欠陥として含まれているためである。

溶融物から結晶させた場合には、高分子鎖どうしが結晶前からみ合っているためその結晶組織は複雑になるものと想像されるが、偏光顕微鏡の直交ニコルの下で結晶化の様子を観察してみると、意外な規則性が見出され

第 8 図 高分子単結晶の溶液中における一次核 (一つの可能性)

第 9 図 高分子単結晶の成長模型図

る。すなわち、球晶には直交ニコルの方向の黒十字に加えて、黒色リングが同心円状に周期的に現われる。この理由は電子顕微鏡で薄膜に結晶させた二次元球晶のレプリカ像を見ると、数 $100 \text{ \AA}$ 厚のラメラ晶が重なり合って束をなし、半径方向に平行に、ねじれながら成長していることがわかる。このラメラ晶でも、単結晶と同様に板面に垂直に分子軸が配向している結果、もし PE 結晶のように単軸性の屈折率ダ円体で光学異方性が表わされる場合には、光の方向が分子軸と一致し、かつその方向から顕微鏡で見た場合には、複屈折性は消失した結果となり黒色になるのである。ラメラ晶のねじれが同心円的に協同的に、ある周期をもって進行するならば黒色リングの消光図形が現われるのは当然である。第 11 図には球晶構造の電子顕微鏡写真を示す。

球晶を形成するためには、半径方向に成長するとともに、ラメラ晶間の空隙は、別に発生分岐した新しいラメラ晶で埋まっていかなければならない。この分岐の割合が一定である結果、球晶の結晶化度は半径に沿って一定に保たれる。

球晶を形成するのは高分子に特有の現象ではない。無

機、有機の結晶性化合物にも多数の観察がある²³⁾。ただ結晶の成長速度が結晶面によって著しく異なるということが条件の一つとなる。Morse ら²⁴⁾が 100 種以上の無

矢印の部分は刃状転位の存在による

第 10 図 ポリエチレン単結晶のモアレ図形，電子顕微鏡 (110) 暗視野像 (新海・高柳)

第 11 図 ポリエチレン球晶を構成するラメラ晶のレプリカの電子顕微鏡写真 (新海・高柳)

機塩の球晶を成長させたのは、ゼラチン媒質中で対流効果を除き、イオンを拡散させ、特定の結晶面により難溶塩が生成成長する方法をとったのである。高分子の場合には、分子軸方向の成長は、分子がループ状に折りたたまれるために極度に制限を受け、ラメラ晶の側面にのみ、分子が折りたたまれ付着していくことが、ラメラ晶の可とう性とあわせて、球晶成長に有利である。Fullman²⁵⁾は球晶状の多結晶構造をとる方が個々の単結晶として存在するよりも系の全自由エネルギーが低くなることを示しているが、高分子球晶も元来熱力学的に不安定なラメラ晶が、本来の不安定性を少しでもとり除く方向の可能な形態と考えてよいであろう。

さてこのようにして球晶が成長していく場合、相当の非晶領域がラメラ晶間、またはラメラ束の間に残されていく。この部分が遅れて結晶化することを 2 次結晶化と呼ぶ。Keith, Padden²⁶⁾は低分子晶のアタクチックポリプロピレン (PP) がアイソタクチック PP と共存するときは、ラメラ晶よりアタクチック成分が排除されて、ラメラ晶の成長の界面に次第に蓄積されてくるため線成長速度が徐々に低下してくることを測定している。アタクチック成分が高分子量であれば、結晶できなくても拡散速度が遅いため、結果的には他のポリマー同様に直線的に球晶は成長を続ける。

以上の結晶組織のモデルに従えば、球晶界面、ラメラ束間、ラメラ間の非晶領域により結晶領域はとりまかれており、結晶化度 50% 近い試料では結晶が無定形高分子の媒質に浮いたモデルで力学挙動を説明したくなる。しかし、ラメラ間の tie-link の存在が Keith ら⁴⁾により証明されて以来、結晶ラメラ相互、球晶間は、配向した高度の強度をもつ tie-link により結合されており、別の見方をすれば、tie-link の形成する一種の網目構造によって空間が構成されており、力学的には非晶領域はその空けきを満たしているにすぎないともいえる。

Keith ら⁴⁾は PE と $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ との混合物より球晶を生成させたのち、パラフィンを出した試料を電子顕微鏡観察している。その結果は第 4 図のように、ラメラ晶の束と束の間、球晶と球晶との界面にはっきりと 100 Å 厚程度の tie-link の繊維が張られていたのである。ギャップの距離が短いほど link の数は多く、パラフィンのない場合には、その link はもっとぎっしりと存在するに違いない。

5. 球晶の変形

無応力下で結晶化した球晶組織の力学挙動は、上述のことからラメラ自体の異方性と、ラメラ間、ラメラ束
「高分子」1971

間、球晶間をつなぐ tie-link の応力負担の状態を考慮して説明しなければならない。しかしミクロ的な構造に
なお不明の点が多いのが現状である。

力学的挙動のうち、構造との関係をつけやすいのは、永久的な構造の変化が無視できるほど小さい弾性率（応力対ひずみ）である。弾性率については、分子レベルで見た結晶組織の複雑さにかかわらず、結晶領域と非晶領域とから成る 2 相混合系とみて、結晶化度 λ をパラメーターとして近似的に記述することができる。ラメラ晶自体は 3. に述べたように弾性率の異方性をもつが、球晶全体としてみれば、これらが等方的に集合する結果、準等方体とみなせるのである。

著者²⁷⁾のモデルの方法は結晶組織を結晶相中に非晶相が分散したものとみなし、非晶化度、 $1-\lambda=\lambda\varphi$ における λ または φ を用いて非晶相の分散状態を表わす。第 12 図から明らかなように、 $\lambda=1$ は結晶、非晶の直列結合モデルであり、 $\varphi=1$ は両相の並列結合モデルである。結晶化度が約 60% 以上の一般結晶性高分子では、tie-link による応力負担の影響を反映して $(1-\lambda)$ にある分率を割当てて必要がある。こうして構成した直列と並列の組合せ力学モデルは、結晶した試料の力学分散曲線の形まで、定性的ではあるが再現する。

他方、Hashin, Shtrikman²⁸⁾ は 2 相の一般混合状態の弾性率の存在範囲に対し、上記の純直列と純並列結合とで限られた範囲よりも少し狭い存在範囲を与える HSH 式を与えている。McCrum ら²⁹⁾ はもう一步近似をすすめ、HSH 式の存在範囲に、弾性率の対数の加成性の関係が必ず含まれることから、この関係を用いて結晶化度の異なる試料の弾性率から、100% 結晶と 100% 非晶まで補外した弾性率の値を評価している。当然のことであるが、結晶相に比べて非晶相の温度分散の方が大きい、非晶相の分子鎖はラメラ晶により両端が結合され、熱運動の拘束があって、純無定形高分子の挙動と異なるが、さりとてこれを切り出して測定したのでは意味がない。したがって上記の方法で得られた非晶域に関する補外値は貴重なデータである。

次に、高い応力の下で結晶組織が降伏、流動（永久的変形）する場合を考察しよう。結晶、非晶両領域の変形が関与する複雑な構造変化である。

Crystal, Hansen³⁰⁾ はナイロン 66 フィルムを 400% 伸張した場合に、球晶は 180% しか伸長せず、側面方向は 40% 収縮を示した。これほどの数字でないまでも、球晶の変形率が試料のそれより少ない例はいくつか報告されている。いわゆる affine 近似がなりたたないのである。これは球晶間の非晶相 (tie-link を含めて) の変形が、

(a) 高結晶性, (b) 中結晶性

第 12 図 結晶性高分子の組織と二相力学模型

よりかたい球晶の変形に比べて相対的に大きいことを物語っている。

次に球晶内部の変形をみる。PE の二次元球晶をポリエステルフィルム上で延伸する。あらかじめ金属を蒸着しておく、延伸された部分は電子顕微鏡写真に白く現われる。室温では、赤道線方向のラメラは平行に一樣に延伸方向にすべるが、子午線方向のラメラは成長方向 (b 軸方向) に伸長応力を受け、マイクロレズ、あるいはそれが成長してクレーズ内のフィブリルが破断してクラックが発生し、ぜい性破壊の様相を示す。

ラメラ間のすべりは見かけ上、非晶領域の変形であり、竹村ら³²⁾によれば -10°C 以下では球晶間より変形にくくなり、 95°C での小林ら³³⁾の観察では、赤道線方向のラメラはそれ自体が変形して球晶はわらじ状になる。

変形様式に対する、温度の影響は大きく、ラメラ間非晶域は、 T_g より低温になるほど、ガラス状高分子と同じく降伏応力は高くなる。一方、単結晶を用いた著者ら³¹⁾の測定では $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ 付近の結晶分散では、結晶は粘弾性的となり、線形粘弾性の現象論が適用できるようになる。

ラメラ間の tie-link は非晶域の変形に制約を加え (第 12 図のモデル)、Vadimsky ら³⁵⁾ による tie-link をもつ組織 (第 4 図) の伸長の電子顕微鏡観察によれば、ラメラに接する link の根元の方から伸長に伴いフィブリルは引き出されてくる。以上を総合すると、応力はその方向に成分をもつラメラと、tie-link の形成する網目構

第 13 図 ポリエチレン結晶の (a) (110) 双晶と (b) (310) 双晶，上図は分子鎖の実質移動量を示し，下図は単位胞の見かけ回転を示す。

造が分担するが、tie-link の少ない球晶間，ラメラ間には非晶領域の変形が形態学的には著しいものと観察されるが、tie-link への応力集中はかえって大きい。この意味で結晶化度の影響，あるいは結晶化条件，あるいは試料の分子量の影響が現われる。また、力学的性質を向上させるには、tie-link の分率を増す必要があることなどが理解される。

次にラメラ晶自体の結晶塑性変形の機構としては、双晶化，分子軸に沿う glide (結晶ブロックの回転)，および結晶転移が PE の単結晶を含む特殊配向試料を用いて結論されている。

Kiho ら³⁶⁾は a 軸方向に単結晶を伸長すると、(110) 面を双晶面とする双晶化が起こり、第 13 図 (a) のように a 軸方向に b 軸方向がとって代わる。実質的には双晶化を起こした部分の分子鎖の変位は a 軸方向に 15% 程度であるが、結果的には b 軸が 68° 回転したことになる。

一方、Seto ら³⁸⁾は b 軸方向に圧縮すると (310) 双晶の生成を認めた。この場合も第 13 図 (b) のように、結果的に -55° b 軸が回転し、 a 軸配向に移る分子鎖自体の変位はここでも数%にすぎないのであるが。

分子軸に沿うての面の glide は、分子軸が傾斜し、ラメラ晶は平均して引き伸ばされ薄くなる。O'Leary ら³⁹⁾はポリオキシメチレン (POM) につき、Peterlin³⁹⁾は PE のラメラ晶につき X 線小角散乱からラメラの薄くなる事実を確認している。Hay, Keller³⁷⁾の PE 球晶の変形の観察からみて、 bc 面に垂直に応力を加えた場合に、 bc 面は c 軸 (分子軸) に沿い容易に glide する。第 14 図にこの関係を図解する。 ac 面は glide しにくい。

さてここで初めて結晶面の glide が問題になったから、転位の運動と変形の関係にふれよう。転位は結晶欠陥の一種で、欠陥を生ぜしめた Burgers ベクトルの方向と転位線とが平行であればラセン転位，直角であれば刃状転位と称する。

いま分子軸 (c 軸) 方向に bc 面を glide させる場合に、接触した両面を一時に移動させようとするればその抵抗は大きいが、ラセン転位を形成したのち、これを分子軸に沿うて移動させていけば、結果的にははるかに低い応力で両面の相互の変位が可能である。たとえていえば、床の上のカーペットを一時にひきずるよりは、一端にひだをつくり、このひだを移動させていけばはるかに少ない力でカーペットの位置を移すことができるのと同等である。

Peterson⁴⁰⁾は応力を加えると、 c 軸方向に平行な Burgers ベクトルをもつラセン転位ができると考えている。PE のラメラ晶の厚さは、 $100 \text{ \AA}$ と薄いため、ラセン転位生成の活性化エネルギーは 1 eV 程度であれば十分多く発生できる。一方、転位がいったん生成したとして、その転位を動かすに必要な Peierls 応力は、 bc 面 (100) を c 軸方向 [001] に動かすには、 C_{55} をせん断弾性率として $5 \times 10^{-8} C_{55}$ となり、 ac 面 (010) を [001] 方向に動かすには $0.1 C_{55}$ と計算した。降伏応力をかりに C_{55} の 1% 程度とすると、ラセン転位は ac 面では glide できず bc 面のみ glide できる。この結果は、上述の Hay, Keller³⁷⁾の観察とよく対応することになる。

転位としては、モアレ図形で拡大されて観察される刃状転位 (第 10 図矢印) があるが、折りたたみループによる制約もあり金属の場合のように変形にあずかるとは思われない。また Holland⁴¹⁾ により見出された 2 枚の PE 単結晶界面に発生するラセン転位網は、ラメラ晶の表面付近の問題である。Predecki, Statton⁴²⁾ が分子末端基が結晶内部にあって各種の転位の原因になりうることを示したのは、この分野の研究者にとり興味をそそる内容であったが、最近の Keller ら⁴³⁾の分子末端基の定量的結果が、末端基の 90% 以上がラメラ晶の表面層に出ているところから必ずしも支持できないこととなった。したがって上記の分子軸方向の glide の問題が転位に関係がもっとも深いように思われる。

PE の結晶塑性変形の第 3 のタイプとして b 軸方向の伸長による斜方晶から単斜晶への結晶型の転移がある³⁶⁾。 a 軸方向の圧縮によっても起こる³⁸⁾。単斜晶は不安定形であり、応力を去り、あるいは熱処理により安定形 (斜方晶) に戻ろうとする。

第 14 図 ポリエチレン結晶の bc 面への法線
応力による(100) [001] glide

第 15 図 ポリオキシメチレンの球晶変形の模
型図 (O'Leary, Geil³⁴⁾による)

さて以上のような結晶変形の特長をはあくした上で、PE 球晶の変形を検討する。変形の初期に全体的に b 軸配向が現われるのは、affine 近似で球晶が変形すると、統計的にラメラの成長方向（球晶半径方向）が伸長方向に向くためである。同時に、伸長方向に直角に a 軸配向が現われるのが問題である。それは赤道方向にあるラメラが、 b 軸（半径）方向に平行な圧縮を受けて双晶化し、 a 軸配向に転換するからである。これはさらに圧縮により結晶形の転移を起こすであろう。子午線方向のラメラは、 ac 面に直角な応力を受けるのであるから、結晶転移を起こすであろうが、glide はせず、ミクロクレークを発生し、やがてクラックとなり局所的破壊が起こる。引張方向に 45° の領域にあったラメラの内部では glide の進行に有利で、分子軸は傾斜し、ラメラは薄くなる。これらが両極に向かって拡大し、球晶の形がくずれるに至っても、ミクロフィブリルの中に、 $100 \text{ \AA}$ 程度のラメラのブロックを含み、これらのかげらはラメラに元来潜在していたモザイクブロックに由来するものであると Peterlin⁴⁴⁾は考えている。

結晶化温度 100°C 、せん断速度 3900sec^{-1} 、矢印は応力方向、尺度は $3000 \text{ \AA}$

第 16 図 ポリエチレンの 3% キンレン溶液からの配向結晶化物の電子顕微鏡写真（前原、高柳）

以上述べた結晶の塑性変形機構に、非晶領域の降伏、流動が加算されたものが球晶の全変形機構である。

O'Leary, Geil³⁴⁾ は POM 球晶の 125°C における変形を観察し、ラメラは伸長方向に寄っていき、この方向のラメラは単純に分子軸の傾斜による glide を示す。これは POM の結晶が三方晶であり、双晶化や結晶変態が元来起こりえないからである。第 15 図に O'Leary による POM 球晶変形の模型図を示す。

球晶変形機構は、組織の中の各分子の運動状態を温度の関数としてはあくした上で説明すべきであるが、この問題は主題からはずれるので、ここでとどめておく。

6. 配向結晶化による結晶組織

高分子が応力下に配向しながら結晶化する場合には、特殊な配向をした結晶組織が生ずる。紡糸、成膜、モールド中での流動しながら冷却固化する場合などは、実際にこのような組織が問題となり、それがまた応力-ひずみ曲線などの異方性の原因となり、工学的にも重要な問題である。

この特殊な結晶組織をもっとも明りょうに示す実験観

察は、希薄溶液をかきまぜて得られる結晶の形態についてである。静置した希薄溶液からはラメラ状の単結晶が生成するが、溶液を比較的高温でかきまぜると（ポリエチレンでは $90\sim 130^{\circ}\text{C}$ ），“shish-kebab”（アルメアの羊肉の串さし料理名）状の結晶が得られる。ただしすべて電子顕微鏡下の観察による。初めてこの結晶を観察したのはオランダの Pennings⁴⁵⁾ らである。第 16 図に PE の 3% キシレン溶液からの shish-kebab 構造を示す。Manley ら⁴⁶⁾ がその後、この構造を硝酸エッチング後、トルエンによる部分溶解の方法により明らかにした結果によれば、第 17 図のような模型図で示される。Marlex 50 の 1% *p*-キシレン溶液を 100°C でかきまぜ結晶化せしめたものでは、shish（串）に相当するものは、断面 $(500\sim 800\text{ \AA}) \times (20\sim 40\text{ \AA})$ の寸法のリボン状のものである（第 17 図 (c)）。kebab（羊肉）はこのフィラメントの上に overgrowth した単結晶に似た構造のもの（図 (a)）で発煙硝酸は kebab につく非晶鎖を除去して（図 (b)）、トルエンは残る *n*-パラフィンの結晶を溶解し去り串のみを残す（図 (c)）。Manley ら⁴⁶⁾ の観察のうち興味ある点は、 100°C で配向結晶化した場合の shish は強くかたく、電顕法で試料延伸に用いられるポリエステルフィルムのベースの上での延伸では切断しないと述べていることである。

Keller, Machin⁴⁷⁾ は同様の配向結晶化の特性がポリエチレンの溶融物にもことあるを、多くの電顕、X 線回折による観察から推論した。このモデルは第 18 図に示

第 17 図 (a) 配向結晶化物 (shish-kebab), (b) 試料(a)を硝酸処理した場合, (c) 試料(b)をさらにトルエンで部分溶解した場合の各模型図(Manley ら⁴⁶⁾)

すようなもので、I 型結晶は分子軸 (PE では *c* 軸) を応力方向に配向した extended chain crystal (“shish” に相当) であり、II 型のラメラ晶は応力水準によりねじれたラメラ晶（図 (a)）から、*c* 軸配向 (PE の場合分子軸方向) のラメラ晶（図 (b)）までありうる。溶融物中での shish-kebab 構造の串 (shish) になる I 結晶を電顕により直接証明することは、ラメラ晶 (kebab) が空間を埋めているため、決定的な結果が得られにくい。最近 Keller ら⁴⁸⁾ は γ 線照射した PE を 3 倍に伸張したものの 133°C での等温結晶化の初期に X 線回折写真の赤道線上に異常に鋭い I 結晶のスポットを確認し、ラメラ晶が 138.2°C で融解消失するのに対し、I 結晶は 140°C まで融解しないことを認め、これを配向溶融物からの shish-kebab 構造の発生の直接証明と報告している。

第 19 図には、Keller-Machin モデルがよくなりつつことを示すため、著者らによる低密度ポリエチレンの

(a) 低応力の場合; ねじれたラメラ晶
(b) 高応力の場合; *c* 軸配向ラメラ晶

第 18 図 ポリエチレン溶融物の配向結晶化物の模型図。応力は上下方向 (Keller, Machin⁴⁷⁾)

(a) 低応力水準, (b) 高応力水準の場合, RD は応力方向で、配向状態は第 18 図の (a), (b) 図と対応する

第 19 図 低密度ポリエチレン溶融物の配向結晶化物の pole figure (田中, 高柳)

配向結晶化物の pole figure を示す。図中 RD は流動方向を示す。実際には PE 溶融物を ND 方向より圧縮したものである。(a) は低応力水準、(b) は高応力水準の場合で、いずれの場合にも (020) 面の法線方向がラメラ晶の成長方向 (b 軸) に一致し、RD 方向に直角である。さらに (200), (110) 面の配向を見れば第 18 図のモデルが成立していることがわかる。

第 18 図の Keller, Machin の配向結晶化モデルに従えば、応力をにうもののは shish であり、ラメラ晶はその空間を埋めるわけであるから、応力分布は繊維中に均一に分布するのではない。この事情は配向物の強度を論ずる場合に重要であろう。

極端なモデルを用いた弾性率の評価、強度の解析が、PE の高度配向物について Peterlin⁴⁹⁾によってなされている。Peterlin のモデルは配向方向に直角に発達したラメラ間を緩和した無定形鎖がつなぐと同時に少量の緊張された tie-link がつなぐ。tie-link は Keller モデルの shish と同等の役割をもつと考えてよいであろう。

一軸配向物の引張弾性率 E は、tie-link が応力を全面的に負担する結果とみなすと、結晶化度 χ 、分子軸方向の理想結晶弾性率 E_0 の場合、tie-link の割合は $(1-\chi)E/E_0$ となり、60°C 延伸物で延伸倍率 10 ないし 20 の場合、それぞれ 1 ないし 4% の数字を得ている。

興味あることは、引張強度 S に対し、破断が tie-link の分子切断機構によるものとし、完全格子の強度 $S_0 = 1400 \text{ kg/mm}^2$ に対し、 $S/S_0 = \beta$ なる tie-link の割合を求めると、2 ないし 4% となり、弾性率からの評価と一致する。破断時間の解析、ESR によるラジカルの検出も分子鎖切断を側面的に支持する。

Peterlin のモデルは延伸配向物に対するもので、Keller らの配向結晶化物ではないが、延伸による結晶組織の再構造もある意味では配向結晶化の様相をとることとは、高次構成の解析からもうなずけるところがある。

さて以上の例は、すべて一軸延伸配向物であった。逐次または同時二軸延伸フィルムの高次構造については、配向の特性は検討されているけれども、分子鎖の集合状態の詳細についてはさらに詳しい検討をまたねばならない。応力を選択的に負担する分子軸は二軸配向度を上げるとともにフィルム面内にますます多く含まれるように配向することは、一軸配向の場合から容易に推論されるところであり、また実際に認められている⁵⁰⁾。

以上の結果を通じ、ラメラ晶を連結する tie-link が応力の集中を受け、しかもその存在割合が意外に少ない実情から見て、現在までの成形、成膜、紡糸方法は分子

鎖のもつ強度を数%しか利用していないことになる。

tie-link または shish の割合を現在以上に増加させるような成形加工法が開発されるならば、理論的には現在の 10~50 倍の強度さえ考えられるのである。強度のみを問題にするとすれば、分子鎖の運動を制御し、空間を埋めるだけの意味しかない結晶化のプロセスを抑制し、必要な方向に分子軸を配列させることである。高分子の構造研究から出てくる将来への期待にふれたところで本稿を終えることにする。

文 献

- 1) C. W. Bunn: *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 428 (1939)
- 2) I. M. Dawson, V. Vand: *Nature*, **167**, 476 (1951); *Proc. Roy. Soc., (London)*, **A 206**, (1951)
- 3) R. P. Kambour, R. E. Robertson: *G. E. Report*, No. 70-C-104 (March 1970)
- 4) H. D. Keith, F. J. Padden, Jr., R. G. Vadimsky: *J. Polymer Sci., A-2*, **4**, 467 (1966)
- 5) W. R. Krigbaum, R. W. Godwin: *J. Chem. Phys.*, **43**, 4523 (1965)
- 6) P. J. Flory, J. A. Semlyen: *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3209 (1966)
- 7) R. E. Robertson: *J. Phys. Chem.*, **69**, 1575 (1965)
- 8) G. S. Y. Yeh, P. H. Geil: *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B 1**, 235, 251 (1967)
- 9) W. Frank, H. Goddar, H. A. Stuart: *J. Polymer Sci.*, **B 5**, 711 (1967)
- 10) T. G. F. Schoon, O. Teichmann: *Kolloid-Z.*, **197**, 35 (1964)
- 11) T. G. F. Schoon, R. Kretschmer: *Kolloid-Z.*, **197**, 45, 51 (1964)
- 12) 真鍋征一, 高柳素夫: *工化*, **73**, 1595 (1970)
- 13) 島内武彦: *高分子の物理* (日本物理学会編), 朝倉書店, p 7 (1963)
- 14) P. DeSantis, E. Giglio, A. M. Liquori, A. Ropemonti: *J. Polymer Sci., A 1*, 1383 (1963)
- 15) A. M. Liquori: *Acta Cryst.*, **8**, 345 (1955)
- 16) A. Odajima, T. Maeda: *J. Polymer Sci., C 15*, 55 (1966)
- 17) F. W. Billmeyer Jr.: *J. Appl. Phys.*, **28**, 1114 (1957)
- 18) I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae: *J. Polymer Sci., C 15*, 75 (1966)
- 19) F. P. Price: *J. Polymer Sci.*, **42**, 49 (1960)
- 20) J. I. Lauritzen, J. D. Hoffman: *J. Res. Natl.*

現代の高分子

- Bur. Stds.*, A 64, 73 (1960)
- 21) A. Keller: *Reports on Progress in Physics*, 31, Part 2, 623 (1968)
- 22) M. Maeda, H. Kawada, T. Kawai: *Macromol. Chem.* 131, 169 (1970)
- 23) 高柳素夫: 球晶, 結晶工学ハンドブック, 共立出版 p 220 (1971)
- 24) H. W. Morse, C. H. Wassen, J. D. H. Donnay: *Amer. J. Sci.*, 23, 421 (1932)
- 25) R. L. Fullman: *Acta. Metallurgica*, 5, 638 (1957)
- 26) H. D. Keith, F. J. Padden, Jr.: *J. Appl. Phys.*, 35, 1270, 1286, 3630 (1964)
- 27) M. Takayanagi: *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.*, 23, 41 (1963)
- 28) Z. Hashin, S. Shtrikmany: *J. Mech. Phys. Solids*, 11, 127 (1963)
- 29) R. W. Gray, N. G. McCrum: *J. Polymer Sci.*, B 4, 639 (1966)
- 30) R. G. Crystal, D. Hansen: *J. Polymer Sci.*, A-2, 6, 1981 (1968)
- 31) 高柳素夫: 工化, 73, 1277 (1970)
- 32) C. Nakafuku, K. Minato, T. Takemura: *Jap. J. Appl. Phys.*, 7, 1155 (1968)
- 33) K. Kobayashi, T. Nagasawa: *J. Polymer Sci.*, C 15, 163 (1966)
- 34) K. O'Leary, P. H. Geil: *J. Macromol. Sci. Phys.*, 3, 261 C (1968)
- 35) R. G. Vadimsky, H. D. Keith, F. J. Padden, Jr.: *J. Polymer Sci.*, A-2, 7, 1367 (1969)
- 36) M. Kiho, A. Peterlin, P. H. Geil: *J. Appl. Phys.*, 35, 1519 (1964)
- 37) I. Z. Hay, A. Keller: *Kolloid-Z.*, 204, 43 (1965)
- 38) T. Seto, T. Hara, K. Tanaka: *Jap. J. Appl. Phys.*, 7, 31 (1968)
- 39) A. Peterlin: *J. Polymer Sci.*, C 9, 61 (1965); C 15, 427 (1966); C 18, 123 (1967)
- 40) J. M. Peterson: *J. Appl. Phys.*, 37, 4047 (1966); 39, 4920 (1968)
- 41) V. F. Holland: *J. Appl. Phys.*, 35, 3235 (1964)
- 42) P. Predecki, W. O. Statton: *J. Appl. Phys.*, 37, 4053 (1966)
- 43) A. Keller, D. J. Priest: *J. Macromol. Sci. Phys.*, 2, 479 (1968)
- 44) A. Peterlin: *Kolloid-Z.*, 233, 857 (1969)
- 45) A. J. Pennings, A. M. Kiel: *Kolloid-Z.*, 205, 160 (1965)
- 46) A. C. Wikjord, R. S. J. Manley: *J. Macromol. Sci. Phys.*, B 2 [3], 501 (1968)
- 47) A. Keller, M. J. Machin: *J. Macromol. Sci.*, B 1 [1], 41 (1967)
- 48) M. J. Hill, A. Keller: *J. Macromol. Sci. Phys.*, B 3, 153 (1969)
- 49) A. Peterlin: *J. Polymer Sci.*, 7, A-2, 1151 (1969)
- 50) T. Masuko, M. Tanaka, S. Okajima: *J. Polymer Sci.*, A-2, 8, 1565 (1970)

高分子学会講演要旨集実費頒布

(7105)

下記要旨集は残部が多少ございますのでおわけします。

氏名・送付先を明記し、代金を添えて高分子学会講演会係にお申込み下さい。

行	事	開催年月	大きさ	印刷方法	ページ数	頒 価 (送料とも) (非会員は倍額になります)
第 2 回	壊崩利用シンポジウム	46 年 4 月	B 5	オフセット	57	1,000
	印刷材料ゼミナール	〃 3 月	〃	〃	33	500
第 1 回	高分子の構造と物性コロキウム	〃 2 月	〃	〃	42	500
	重合反応工学討論会	〃 1 月	〃	〃	28	500
	可能性講座第 5~7 回	45 年 12 月~46 年 3 月	〃	〃	14, 50, 46	各 500
	接着技術講座	45 年 11 月, 12 月	〃	〃		各 1,000
	ミクロシンポジウム (京都)	〃 11 月	〃	タイ プ	50	400
第 18 回	レオロジー討論会	〃 10 月	〃	オフセット	205	2,500
第 19 回	高分子討論会	〃 〃	〃	〃	1,160	第 1, 第 2, 各 2,500