展望

無定形構造と物性

無定形構造は、ランダムコイル鎖よりなる均質な一相構造と考えられてきた。形態学的観察の進歩に伴って、無定形高分子にも $40\sim 70\text{ \AA}$ の粒状構造が観察され、力学的性質や熱的性質を説明するのに二相構造の方が都合がよい。さらに粒状内には、 $20\sim 30\text{ \AA}$ のラメラ晶に類似した折りたたみ構造の存在も認められている。無定形高分子の **nodule** 構造は、結晶性高分子のモザイク構造に相当し、結晶性高分子に対して得られた変形機構や高次構造に対する知見が、無定形高分子にも適用できる可能性もある。

梶 山 千 里*

1. は し が き

高分子の無定形状態は、ガラス転移温度以上の液体またはゴム状態より冷却される場合、分子鎖の形態は熱力学的平衡状態を保ったまま、ガラス状態となることによって実現される。

従来、無定形構造としては、過剰な自由体積を有する物理的からみ合いの多いランダムコイル鎖の凝集体、すなわち第1図に示すように分子鎖が不規則な配列ならびに配位をとっている均質な構造である一相ランダムコイル状態として考えられてきた。

Flory^{1),2)} や Krigbaum³⁾ は、分子鎖の末端間距離の実測値と計算値とを比較し、さらにこれらの温度依存性を調べて、無定形高分子は、規則性のある分子鎖形態をとっていないと結論した。しかしながら Kargin⁴⁾ らが X 線と電子回折実験より、無定形高分子に微視的オーダーで規則性のあることを報告した。それ以後、明視野像および暗視野像による形態学的観察、電子回折像の

検討、熱的測定、降伏強度測定や密度測定より無定形構造にも、結晶構造と同程度とはいかないまでも分子鎖配列にかなりの規則性を有する数十 $\text{\AA}$ 単位の球状の **nodule** 構造が存在していることが報告され、一相ランダムコイルモデルに代わって、粒状相 (grain) と粒界相 (intergrain) より成る二相モデルが提案されている。無定形高分子の塑性変形挙動、降伏挙動ならびに粘弾性挙動などの力学的性質や、配向無定形高分子の熱処理による高次構造の変化を説明するのに、この二相モデルの方が都合がよい場合もある。

ここでは、無定形構造の構成要素の一つである規則的な分子鎖配列をした領域を含む **nodule** 構造の存在の実験的証拠をあげ、それから形態学的観察と高次構造に関する研究結果より推測される無定形構造のモデルと、さらにこのモデルによって説明される力学物性について最近の話題をまとめてみる。

2. 無定形構造に存在する規則性と高次構造との関係

2-1. 電子顕微鏡による形態学的観察

第2図は、ガラス転移温度 ($T_g=150^\circ\text{C}$) より低温の 110°C で熱処理時間を変えた場合のポリカーボネート (PC) フィルムの電子顕微鏡によるレプリカ写真⁵⁾ である。レプリカ写真より明らかなように、PC は、均質な一相モデルでは説明できず、粒状あるいは球状の **nodule** 構造が各熱処理時間で観察される。**nodule** 構造の直径は、急冷試料で $50\sim 60\text{ \AA}$ であるが、熱処理の初期には粒径はいったん増大し、その後3日目まで粒径は減少する。さらに熱処理時間を長くすると粒径は再びわずかに増大するとともに、**nodule** 構造の粒界が明りようになることが観察される。Siegmann⁶⁾ や Frank⁷⁾ らも PC の T_g 以下の熱処理による経時変化がほとんど根本らの形態学的観察と同様であることを報告している。

第1図 ランダムコイルモデル¹⁹⁾

* Tisato KAJIYAMA 九州大学工学部 (812 福岡市東区箱崎) 助手・Ph. D. (マサチューセッツ大)
New Concept of Amorphous State and Physical Properties

a: 熱処理前, b: 1日, c: 2日, d: 3日, e: 5日, f: 7日

第2図 PC フィルムの 110°C 熱処理による表面構造の変化⁵⁾

Frank らは、 T_g 以上の 160°C で熱処理すると、明りょうな粒状構造は消滅し、急冷試料の表面構造にもどることを観察した。

nodule 構造は、PC 以外にポリエチレンテレフタレート (PET)^{8),9)}、ポリメチルメタクリレート (PMMA)¹⁰⁾、ポリスチレン (PS)¹¹⁾、天然ゴム¹²⁾、可塑剤を含むポリ塩化ビニル (PVC)^{13),14)} でも報告されている。

レプリカ法や薄膜による nodule 構造の直接観察以外に、試料表面に金蒸着を行ない、金粒子の分散状態より表面構造を知ることができる。Klement⁹⁾ らは、ゴールドコロケーション法を用いて、無定形 PET に nodule 構造の存在することを確認した。金蒸着により金粒子は、試料表面に一樣に分散しているが、無定形 PET の薄膜を T_g 近傍で延伸すると一樣に分散した金粒子は 250~500 Å 幅で金粒子の蒸着されている部分とされていない部分が現われ、不均一ひずみによる変形挙動を示している。これは、第3図の PET 変形モデルに示されているように、250~500 Å の粒状構造 (nodule が数個集まってできた supernodule) の粒界から変形は開始し、試料内部に存在していた金粒子の蒸着されていない粒状構造が、試料延伸の際、粒子の内部構造を変化させることなく、粒子間の相対位置だけを変化させて、延伸による表面積増大を補うために表面層へ移動することを反映したものである。

2-2. 電子回折像と暗視野像

無定形アイソタクチック-ポリスチレン (I-PS) の電子回折像は、 $9 \cdot 4.78 \cdot 2.23$ および 1.26 Å のブラッグ角に対応した散漫リングを与える¹¹⁾。9 と 4.78 Å は、隣接分子鎖間隔に対応したものである。 4.78 Å の回折像を使って暗視野像を撮影すると、隣接分子鎖間の間隔がかなりの範囲でそろっていれば、分子鎖配列に規則性の

(a)

(b)

第3図 (a) 薄膜 PET の nodule 構造 (黒点は金粒子)⁹⁾ S: surface supernodule, I: interior supernodule (b) 延伸 (矢印方向) による高次構造の変化

存在する領域に対応した部分が明るい斑点となって現われるはずである (ポジティブ写真)。I-PS の場合、明るい斑点の寸法より、縦・横約 27 Å の分子鎖配列に規則性のある領域の存在が確認された。また電子線散乱強度曲線の散乱ピークの積分半価幅より求められる規則構造の寸法は、 20 Å であり、暗視野像からの値とよい一致を示している。電子線の照射時間とともに、 4.78 Å の散漫リングは、 6.38 Å に対応したブラッグ角まで移動し、かつリングの半価幅は広くなり、強度が低下してることが観測された。これは、高エネルギー電子線によ

梶山千里氏 昭和39年九州大学工学部卒業。昭和41年同学大学院 (MS) 修了, 昭和44年マサチューセッツ大学 Ph.D. 取得, 引き続き1年間同学で post doctoral fellow, 昭和45年より九州大学工学部助手。専門分野は力学物性。

り、分子鎖配列に規則性の存在する領域の隣接分子鎖間に cross-linking が生じ、規則鎖領域に欠陥が増加したためと説明されている。

2-3. X 線小角散乱

ポリ塩化ビニル (PVC) は、可塑剤として ジオクチルフタレート (DOP) を混入すると、液体窒素温度で破断した破断面のレプリカ像は、密につまった明りょうな nodule 構造の存在を示している¹³⁾。レプリカ写真より求められる nodule 構造の直径は、DOP の含有量とともに増大することが第 1 表より明らかである。これらの試料の X 線小角散乱曲線は、空気散乱などのバックグラウンド補正をした後に散乱強度 (I) をブラッグ角 ($\epsilon = 2\theta$) でプロットすると第 4 図 (a) のように $\epsilon = 0.4 \sim 0.6^\circ$ に肩が観測される。高次構造に規則性がある場合に現われる X 線小角散乱ピークを中心散乱から分離することは困難であり、このままでは粒径は求められない。そこで Lorentz 補正、すなわち $I\epsilon^2$ を ϵ に対してプロットし直すと第 4 図 (b) のようにピークが出現し、ピー

第 1 表 可塑剤混入 PVC の nodule 構造の粒径¹³⁾

DOP 重量分率 (%)	X 線小角散乱 (Å)	電子顕微鏡観察 (Å)
10	—	120
20	88	130
30	115	170
40	152	180

第 4 図 (a) 可塑剤 (DOP) を混入した PVC の X 線小角散乱強度曲線¹³⁾ (b) (a) に Lorentz 補正をして得られた X 線小角散乱強度曲線

クのブラッグ角より粒径が計算され、第 1 表に示されている。X 線小角散乱から求められるものは、粒子間距離であるが、粒子が密に存在する場合は、粒径と同じと考えてよい。電子顕微鏡と X 線小角散乱から求められた粒状構造の粒径の絶対値は異なるが、DOP の含有量とともに大きくなる傾向は一致している。X 線広角散乱強度測定より、DOP の増加とともに (200)・(010)・(210) からの幅広い散乱の強度が低下してくることが知られている。このことは可塑剤の増加とともに、可塑剤は、nodule 構造内部へ浸透し、nodule 構造内部の規則的な分子鎖配列を破壊しながら nodule 構造の直径を増してゐるためであろう。

2-4. 密度測定

Robertson¹⁵⁾ は、無定形高分子の比容を計算するために、長さ l 、直径 d の円筒状セグメントの連結体を考えた。非結晶領域の比容として、幅 $\bar{a}$ 、長さ $\bar{b}$ の直方体を考える。隣接セグメントがつくる角度 θ がランダムコイルの場合は、 $0 \sim 90^\circ$ まで等しい確率で存在するので、セグメントの中心間距離 $\bar{a}$ 、 $\bar{b}$ を $0 \sim 90^\circ$ で θ の角度依存性を考慮し、平均値を求めると

$$\bar{a} = \frac{\sqrt{2}}{3} [d(\sqrt{8}-1) + l] \quad (1)$$

$$\bar{b} = \frac{\sqrt{2}}{3} (\sqrt{8}-1) l$$

となる。結晶相の比容 v_c は $d^3 l$ で、また非結晶相の比容 v_a は $\bar{a}^2 \bar{b}$ で置き換えられるので、 v_c と v_a の比は、

$$\frac{v_c}{v_a} = \frac{d^3 l}{\bar{a}^2 \bar{b}} = \left[0.1915 \left(1.828 + \frac{l}{d} \right)^2 \right]^{-1} \quad (2)$$

となる。理想的なランダムコイル状態、ないしは完全な立方体セグメントの場合は $l/d=1$ であり (2) 式より $v_c/v_a=0.652$ となる。一般のビニルポリマーでは、統計的セグメントの長さは、その直径より大きいので $l/d > 1$ となり、この場合には、 v_c/v_a は 0.652 よりさらに小さくなる。この値は、結晶性高分子の密度比より求められる実測値 $v_c/v_a=0.85 \sim 0.96$ に比べ非常に小さい。そこでセグメントどうしの結合角に制限を与え、 θ は $0 \sim 90^\circ$ より狭い $0 \sim \theta^*$ 内にランダムに分布していると考え、実測の $v_c/v_a = \rho_a/\rho_c$ より、 $l=d$ の場合の結合角の上限 θ^* が計算される。第 2 表には、各種高分子の

第 2 表 結晶相と無定形相の密度比¹⁵⁾と θ^*

ポリマー	ρ_c	ρ_a	ρ_a/ρ_c	$\theta^*(l=d)$
ポリエチレン	1.00	0.855	0.855	15.0°
ポリプロレン	0.937	0.854	0.911	8.4
イソタクチックポリスチレン	1.111	1.054	0.947	4.8
ポリビニルアルコール	1.345	1.269	0.943	5.2
ポリエチレンテレフタレート	1.455	1.335	0.917	7.8
ポリカーボネート (ビスフェノール-A)	1.30	1.20	0.92	7.5
ナイロン 66	1.220	1.069	0.876	12.4

密度 $\rho_e \cdot \rho_a$ と θ^* の計算結果が与えてある。 θ^* は、溶融ポリエチレンで 15° 、ガラス状 I-PS で 4.8° であり、無定形領域のセグメントどうしは、かなり平行に配列していることを予測させる。この θ^* より計算される分子鎖の平均末端間距離は、実測値より約15倍ほど大きくなる。平均末端間距離の実測値と θ^* より求められる計算値の相違を説明するために、無定形領域でも分子鎖は、ラメラ晶の折りたたみループ構造に近い形態をしていると説明している。これは Pechhold¹⁶⁾ が、無定形高分子、ないしは溶融状態の分子鎖配列のモデルとして提案している、ランダムコイルが二次元的に押しつぶされた meander like model に相当するものであろう。

分子鎖配列に高度の規則性を有する nodule 構造は、折りたたみループ構造のため、ふさ状ミセル構造の無定形相ほど数多くの分子鎖が貫通することなく、粒径と分子量より考えてせいぜい 1~2 本の分子鎖数で nodule 構造は構成されていることになる。これが、形態学的観察で nodule 構造が、明りょうな粒界を示す原因かもしれない。

2-5. 熱的測定

重合度の異なる PVC の T_g を求めると、DSC サーマグラム上に二つの転移点が認められる¹⁷⁾。これらの転移は、試料の熱履歴や膨潤処理などの試料の調製条件で異なる。粘弾性測定で現われる主分散は、DSC 測定と対応した挙動をし、非結晶領域が分子鎖の熱運動という観点から、均質一様なものでないことを物語っている。ポリカーボネート (PC) の場合⁵⁾ も T_g 以下の 110°C と 125°C での短時間熱処理で、二つの T_g が観測される。この熱処理時間内では、PC の降伏応力・引張り弾性率ならびに T_g が熱処理時間とともに急激に変化することから、第2図の形態学的観察と合わせて、粒界相 (intergrain) の分子鎖の緩和および再配列に関連するものであると説明されている。

3. 無定形構造のモデル

無定形高分子の高次構造は、2. に列举された実験事実より、かなり明確になってきた。試料表面の形態学的観察と X 線小角散乱強度曲線のピークのブラッグ角より、 $40\sim 70\text{ \AA}$ 程度の直径を有する粒状構造の存在が認められ、無定形構造は均質的な一相モデルでは説明できないことがわかってきた。さらに電子回折像や暗視野像より、粒状構造内に分子鎖配列に高度な規則性を有する領域が存在することが確認された。暗視野像の明るい斑点より、分子鎖の配列に規則性を有する領域の寸法が決定され、ポリスチレン (PS) では $27\text{ \AA}$ ¹¹⁾、天然ゴムでは $20\text{ \AA}$ ¹²⁾ であった。一方、電子線散乱強度曲線の散乱ピークの積分半価幅より計算された規則鎖領域の寸法は、PS で $20\text{ \AA}$ 、ポリビニルアルコールで $25\sim 40\text{ \AA}$ ¹¹⁾ であ

り、上記暗視野像の結果とはほぼ一致する。これらの結果は、粒状 (nodule) 構造内に、縦・横ほとんど等長の $20\sim 30\text{ \AA}$ 程度の分子鎖配列に規則性を有する領域が存在していることを明らかにしている。さらに Robertson⁵⁾ による密度計算より、 $20\sim 30\text{ \AA}$ の規則鎖領域は、ラメラ晶と同様に折りたたみループ構造によって隣接分子鎖どうしが連結されていることを示唆している。これらの実験事実を基礎にして、無定形領域の高次構造について検討してみる。

分子鎖配列に高度な規則性を有する無定形構造の高次構造に関しては、Kargin の chain-packet model⁸⁾ や Hosemann の paracrystalline model¹⁸⁾ が提案されている。これらのモデルは無定形領域に、パラクリスタル的な規則性の存在する高次構造を示唆しているが、分子鎖配列の高規則性領域の寸法、不規則鎖領域 (ランダムコイル領域) の存在、さらにこの両者の中間領域である粒界領域に関しては、述べられていない。

Yeh¹⁹⁾ は、無定形構造に対して得られた実験結果に基づき、無定形構造のモデルとして、折りたたみループを有するふさ状ミセル粒状モデル (folded-chain fringed micellar grain model) を提案した。このモデルは、第5図に描かれているように nodule 構造である grain 相 (G 相) とランダムコイルから成る intergrain 相 (IG 相) の二相で構成されている。G 相はさらに分子鎖配列に高度規則性を有する ordered domain (OD 領域) と G 相内で OD 領域以外の部分である grain boundary 領域 (GB 領域) とに分けられ、構成要素数からみれば三相モデルである。OD 領域の寸法は、電子線散乱強度曲線の散乱ピークの半価幅と暗視野像の輝いた斑点より $20\sim 40\text{ \AA}$ であると評価されている。OD 領域の分子鎖配列の規則性の程度は、試料の熱履歴・分子鎖の化学構造・van der Waals 相互作用によって決定されるものである。OD 領域の周囲には、 $10\sim 20\text{ \AA}$ 程度の GB 領域があり、これはほとんど折りたたみループ構造から成るものである。さらに IG 相には、不規則な配列と配位をとるランダムコイル鎖以外に、低分子量物質・からみ合い

OD: 規則鎖領域, GB: 粒子境界領域
IG: 粒子間領域

第5図 無定形高分子の三相モデル¹⁹⁾

点・分子鎖末端・tie-link などから構成され、10~50 Å 程度の幅を持っている。

4. 無定形構造と物性との関係

無定形領域の高次構造として、Yeh の提案した折りたたみループを有するふさ状ミセル粒状モデルは、無定形高分子の変形ならびに延伸挙動や粘弾性挙動を説明するのに都合がよい。ポリスチレン (PS) やポリメチルメタクリレート (PMMA) を T_g 以下の低温域 (~65°C) で降伏点まで延伸すると、セン断応力により延伸方向と約 55° 方向に不均一変形によるすべり帯が現われる²⁰⁾。すべり帯に現われるすべり線の様相より不均一変形から均一変形への転移温度を決定することができる。この転移温度は、試料の調製条件によって異なり、急冷試料を熱処理することにより 25°C から 65°C まで上昇させることができる。この不均一変形の原因である試料内のひずみ分布の不均一性は、無定形高分子の高次構造を反映しているものであろう。

ポリエチレンテレフタレート (PET) 薄膜を 65°C で延伸すると、2~5 個の nodule から成る連結体が、延伸軸と約 50° 傾くことが形態学的観察によって報告されている²¹⁾。使用された試料の分子量と nodule 粒径を考慮すると、1本の分子鎖は、70 Å 径の nodule を 2~5 個形成することができるので、この nodule 連結体が、変形の際の構造単位となっているのであろう。変形構造単位としての nodule 連結体は、G 相の内部構造を破壊することなく回転し、セン断応力方向に nodule 連結体の長軸を向けて配向する。この PET 薄膜による高次構造の変化は、PS の場合も同様と考えられ、nodule 連結体自身の高次構造を変化させることなく、粒界領域がセン断方向へすべるため、延伸方向に対してすべり帯と nodule 連結体の方向がほぼ等しくなると推測される。

さらに nodule 構造は、無定形高分子の延性ときわめて密接な関係を持っている¹⁹⁾。無定形高分子の比容 v は、G 相と IG 相の比容と体積分率によって表わされる。

比容を v_G, v_{IG} 、体積分率を ϕ_G, ϕ_{IG} とすると

$$v = v_G \phi_G + v_{IG} \phi_{IG} \quad (3)$$

$$\frac{v_{IG}}{v_G} = \frac{\left[\frac{v}{v_G} - 1 + \phi_{IG} \right]}{\phi_{IG}} \quad (4)$$

(4) 式で試料の比容 v は、実験的に求められる。大胆な仮定であるが、 v_G を結晶相の比容 v_c で置き換える。G 相の体積分率 ϕ_G を実験的に求めることは困難であるが、nodule 構造を全く同じ直径を持つ球とし、かつ球が均一に分布していると仮定すると、形態学的観察より単位体積あたりの nodule の数がわかり、 ϕ_G を見積ることができる。約 $\phi_G = 0.60$ となる。また面心立方格子に球が最密充填した場合には、 $\phi_G = 0.741$ となる。一応、 ϕ_G の下限値として $\phi_G = 0.60$ を、上限値として $\phi_G = 0.741$ を取るとすれば、G 相と IG 相の比容の比 v_{IG}/v_G が (4) 式より求められ、第 3 表に結果がまとめられている。過剰自由体積は、ほとんど IG 相に局在しているから、 v_{IG}/v_G の大きな高分子物質ほど、nodule 相互の相対的な移動は容易で、延性という性格を増すことになる。 v_{IG}/v_G の大きな無定形ナイロン 6, PC, PET, ポリエチレンオキシドは塑性変形しやすいことが予測され、実験事実と一致している。

5. 結晶性高分子と無定形高分子の高次構造の類似性

G 相と IG 相より成る無定形高分子は、モザイク相とモザイク境界相より成る結晶性高分子の高次構造と比較して、分子鎖配列の規則性は異なるが、形態学的観点からすれば非常に類似性がある。無定形高分子の nodule 構造は、結晶性高分子のモザイク晶に相当する。

著者ら²²⁾は、塊状結晶化高密度ポリエチレンの二つの分散機構の重なった α 分散 (結晶分散) 域で、as-grown 単結晶マットの粘弾性挙動を基準にして、低温側の α_1 分散と高温側の α_2 分散に分離した。力学吸収強度とモザイク境界領域の体積分率との関係より、 α_1 分散は、モザイク境界領域の分子運動と関連したものであると結論した。 α_1 分散温度では、モザイク境界領域の分子鎖

第 3 表 G 相と IG 相の比容と比容比¹⁹⁾

ポリマー	比 容		v_{IG}/v_G	v_{IG}/v_G
	$v_G(v_{IG})$	$v_c(v_G)$	($\phi_{IG}=0.40$)	($\phi_{IG}=0.259$)
ナイロン 6	0.910	0.826~0.807	1.25~1.32	1.39~1.49
ポリカーボネート	0.833	0.761	1.24	1.36
ポリエチレンテレフタレート	0.751	0.686	1.24	1.37
ポリエチレンオキシド	0.944	0.862	1.24	1.36
ポリビニルクロライド	0.720	0.687~0.657	1.12~1.24	1.19~1.37
イソタクチックポリスチレン	0.953~0.926	0.902~0.888	1.07~1.18	1.11~1.28
イソタクチックポリメチルメタクリレート	0.820	0.813	1.022	1.039

の熱運動が活発となり、それに伴って変形の開始点あるいは、くり返しひずみによる疲労過程における応力集中点となることが確かめられた²³⁾。さらにモザイク構造は、塊状結晶化物の延伸、あるいは、固体押し物の圧縮によるキンク帯の形成の際の変形構造単位となっていてと考えられる²⁴⁾。このモザイク境界領域の変形挙動に対する役割りは、無定形高分子の IG 相が、変形の際に局在化した過剰自由体積のため不均一ひずみを受け、塑性変形の開始点ないしは、せん断応力によるすべり帯の発生域となることと類似している。

無定形構造は、ランダム鎖より構成された一相モデルより、むしろ grain 相と intergrain 相を有する二相モデルを考えたほうが、熱的性質・力学物性・形態学的観察を説明するのに都合がよい。形態学的観点に立てば、結晶性高分子に適用されてきた変形機構や高次構造の研究方法を、無定形高分子にも拡大適用できるようである。

ここでは、無定形構造は、二相モデルであるという片寄った見解に立っているが、従来の一相モデルを支持する実験結果も数多く報告されており、簡単に捨てきれものではない。

文 献

- 1) P. J. Flory: *Proc. Roy. Soc.*, (London), **A 234**, 60 (1956)
- 2) A. Ciferri, C. A. J. Hoeve, P. J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1015 (1961)
- 3) W. R. Krigbaum: *J. Chem. Phys.*, **43**, 4523 (1965)
- 4) V. A. Kargin: *J. Polymer Sci.*, **30**, 247 (1958)
- 5) K. Neki, P. H. Geil: Case Western Reserve Univ. Technical Report, No. 245 (July, 1972)
- 6) A. Siegmann, P. H. Geil: *J. Macromol. Sci.*, **B 4**, 239 (1970)
- 7) W. Frank, H. Goddar, H. A. Stuart: *J. Polymer Sci.*, **B**, 5, 711 (1967)
- 8) G. S. Y. Yeh, P. H. Geil: *J. Macromol. Sci.*, **B1**, 235 (1967)
- 9) J. J. Klement, P. H. Geil: Case Western Reserve Univ. Technical Report, No. 157 (February, 1970)
- 10) Th. G. F. Schoon, O. Teichmann: *Kolloid Z. u. Z. Polymere*, **197**, 45 (1964)
- 11) G. S. Y. Yeh: *J. Macromol. Sci.*, **B 6**, 451 (1972)
- 12) D. H. Luch, G. S. Y. Yeh: *Polymer Preprint*, **10**, 1020 (1969)
- 13) D. M. Gesovich, P. H. Geil: *Intern. J. Polymeric Materi.*, **1**, 3 (1971)
- 14) D. K. Tsou, P. H. Geil: *Intern. J. Polymeric Materi.*, **1**, 23 (1972)
- 15) R. E. Robertson: *J. Phys. Chem.*, **69**, 1575 (1965)
- 16) W. Pechhold: *Kolloid Z. u. Z. Polymere*, **241**, 955 (1970)
- 17) T. Hatakeyama, S. Ogawa: *Kobunshi Kagaku*, **25**, 562 (1968)
- 18) R. Hosemann: *J. Polymer Sci.*, **C**, **20**, 1 (1967)
- 19) G. S. Y. Yeh: *J. Macromol. Sci.*, **B 6**, 465 (1972)
- 20) P. B. Bowden, S. Raha: *Phil. Mag.*, **22**, 463 (1970)
- 21) G. S. Y. Yeh, P. H. Geil: *J. Macromol. Sci.*, **B**, **2**, 251 (1967)
- 22) T. Kajiyama, T. Okada, A. Sakoda, M. Takayanagi: *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B 7**, 577 (1973)
- 23) T. Kajiyama, T. Okada, M. Takayanagi: *J. Macromol. Sci.-Phys.*, in press (1973)
- 24) M. Takayanagi, T. Kajiyama: Abstract of U.S.-Japan Joint Seminar, Cleveland, Ohio, (October, 1972)

新しい印刷材料

★高分子学会編集図書

A 5判・384頁・3月16日刊・3,200円・会員特価3,000円・産業図書

<内容> ①印刷技術の発展 ②被印刷体 ③刷版材料 ④印刷インキ ⑤新しい画像形成システム
⑥印刷物の品質

お問合せ・お申込み 高分子学会 [104] 東京都中央区銀座 5-12-8 電話東京 (03) 543-3771