小角光散乱法によるポリエチレンテレフタレートフィルムの 延伸挙動の研究

石 原 英 昭^{*1}・後 藤 真 澄^{*2}・葭 原 法^{*2}・奥 平 正^{*2}

Small-Angle Light Scattering Studies on Stretching Behavior of Poly(ethylene terephthalate) Films

Ishihara, Hideaki^{*1}/Gotoh, Masumi^{*2}/Yoshihara, Nori^{*2}/Okudaira, Tadashi^{*2}

Studies on the stretching behavior of PET films were performed by small-angle light scattering (SALS). On uniaxial stretching, a butterfly shape was obtained in the Hv light scattering pattern, which indicates the existence of a sheaflike crystalline superstructure in the stretched films. In the case of biaxially stretched films, the SALS patterns change remarkably depending on the stretching conditions such as stretching temperature and stretching ratio. A three step stretching system in which machine direction stretching is divided into two steps is effective in obtaining biaxially stretched films having 8 leaf SALS patterns including the butterfly shape.

Numerical calculations based on the sheaf array model were carried out for the interpretation of experimentally obtained SALS patterns. Results of the calculated patterns show good agreement with experimental ones.

Key words : PET film/Two way successive stretching/Small-angle light scattering/
Sheaflike superstructure/Computer simulation

1. 緒 言

プラスチックフィルムの成形加工技術の一つである逐次二軸延伸法は、銘柄変更のしやすさや生産速度の速さ、また広幅化が容易であるなどの工業的に有利な点が多いため、広くフィルムメーカーで採用されている。逐次二軸延伸は、例えば縦に延伸した後、引き続き横に延伸するという操作で行われるが、こうした大変形下で高分子鎖あるいはその凝集状態がどのような変化をし、最終的にどんな内部構造に落ち着くのかを明確にすることは学術的にも工業的にも興味があり、また重要である。

ここでは内部構造、特に高次組織をよく反映する小角光散乱法（以下 SALS）を種々の延伸条件下での延伸挙動の解析に適用した。SALS に関しては多くの報告^{1)~23)}があり、理論および実験両面につき研究がなされている。ポリエチレンテレフタレート（以下 PET）の SALS の報告はいく

つか^{1), 3), 8), 10), 11), 14), 17), 22)}あるが、特に松生ら^{11), 12), 15)}は一軸延伸挙動につき詳しく報告している。松生らによれば、熱処理して得られた結晶化度が 43% の PET フィルムの場合、一軸延伸に伴い球晶変形を示す SALS パターンが観察され、一方、非晶性 PET フィルム（結晶化度 3%）の一軸延伸では配向結晶化に起因する複雑なパターンが発現することを報告している。この複雑な SALS パターンは橋本ら⁷⁾がポリブテン-1 について、バタフライパターン（4 leaf lobes, 4 leaf streaks からなる 8 個の散乱強度分布）として報告しているものであり、理論的な解析も行われており高次構造との関係が議論されている。しかし、プラスチックフィルムの SALS による逐次二軸延伸挙動に関する研究報告はなく、また、工業的に重要な二軸延伸 PET フィルムについての SALS の報告もみあたらない。

PET フィルムの物性の発現が内部構造とどう関係しているかを解明することは興味あるテーマであり、本報告はそれに近づくための延伸プロセスと高次構造に関する検討を行ったものである。後藤ら²²⁾は特許において、PET の二軸延伸フィルムの SALS パターンがバタフライパターンなどの 8 個の散乱強度分布を示すとき、4 Leaf lobes パターン（4 個の散乱強度分布）のフィルムより機械的特性や熱収縮特性などの物性が優れていることを述べている。したがって、どんな延伸条件の場合に散乱ピークが 8 個になったり 4 個になったりするかを明確にするため、まず一

^{*1} 京都工芸繊維大学大学院先端ファイブロ科学専攻
京都市左京区松ヶ崎御所海道町（〒606-8585）
Division of Advanced Fibro-Science, Kyoto Institute of Technology,
Matsugasaki Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

^{*2} 東洋紡績(株) 総合研究所
大津市堅田 2-1-1（〒520-0292）
TOYOBOKO Co., LTD. Research Center
2-1-1, Katata, Otsu 520-0292, Japan
2001. 12. 14 受理

軸延伸による SALS 挙動を調べ、続いて種々の延伸条件での逐次二軸延伸挙動を調べた。

2. 実 験

試料として池貝 PCM 30 押出機から押し出された厚みが 300μm の PET シートを用いた。このシートの極限粘度は重量比でフェノール 60% とテトラクロルエタン 40% の混合溶媒で測定され、0.60 であった。また、シートの密度は純水と硝酸カルシウムによる密度勾配管で測定され、1.3400 g/cm³ であった。SALS の測定は図 1 に示したような方法（例えば文献 10）で 25 mW の He-Ne レーザー（波長 632.8 nm）の光源を用いて行った。散乱パターンは高次構造内の散乱体の光学異方性や配向を反映する Hv パターン（ポラライザーとアナライザーが直交）の評価を行い、写真撮影を行った。写真から散乱ピーク数がわかりにくい場合、散乱角が 2° の位置での散乱強度の全周方向の分布を測定し、最大ピークの高さの 10% 以上の高さを有するピークをピークとして認め、その個数を散乱強度分布のピーク数とした。

フィルムの延伸実験は東洋精機製の二軸延伸装置を用い、延伸方式、延伸倍率、延伸温度を変更し、それぞれのフィルムの SALS 測定および密度測定を実施した。延伸実験は初期長 90 mm の試料を用い、延伸速度は 2700 mm/分 に統一した。

一方、SALS パターンと高次構造の関係を理論的に考察

するため、橋本ら⁷⁾がポリブテン-1 について行ってきたシミュレーション法を参考にして計算を行った。

3. 結果および考察

3.1 一軸延伸挙動

表 1 は縦一軸延伸（MD）条件と得られたサンプルの密度および結晶化度をまとめたものである。ここで、結晶化度は結晶の密度 1.455 g/cm³、非晶の密度 1.335 g/cm³ として計算した。これにより延伸による結晶化増大の程度が把握できる。延伸温度は 80℃ から 110℃ まで変更し、延伸倍率は 3.0 および 4.0 を中心に実験を行った。特に、延伸温度 95℃ については延伸倍率を 2.5 および 3.5 を追加し、延伸挙動の延伸倍率依存性をより詳しく調べた。SALS の測定結果はいずれもバタフライパターンを示しており、図 2 に延伸温度 95℃ での縦延伸倍率（MDX）の依存性および MDX が 3.0 における延伸温度依存性の例を示した。図 3 は横延伸（TD）の例を縦延伸と比較して示したもので、延伸温度 95℃、延伸倍率が 2.5 と 3.0 それぞれについて示した。基本的には同じようなバタフライパターンを示しており、縦一軸、横一軸延伸ともに配向結晶化によって同等な Hv パターンが得られたものと考えられる。図 4 は SALS パターンの形状因子（α, β, δ）と散乱角（θ）との関係を示したものである。ここで α はバタフライパターンのストリークのなす角度、β はローブのなす角度である。θ はカメラ長（L）との間に

$$\tan \theta = \left[(\delta/2) / \cos (\beta/2) \right] / L$$

の関係が成り立ち、また、この θ を用いて式³⁾

$$\xi = 4.08\lambda / \left[4\pi \sin (\theta/2) \right]$$

により、球晶半径などの構造の大きさ（ξ）が求められる。ここで λ は SALS 測定に用いた光源の波長である。なお、ξ を求めるときの θ の値はローブの散乱光強度が最大となる時のもので、δ の値はその強度最大位置間の距離が用いられた。

図 5 は図 2 における延伸倍率 3.0 の場合の延伸温度と SALS パターンの角度 α, β との関係を示したものである。α, β の構造的な解釈は後に Hv パターンのコンピューターシミュレーションのところで仮定したシーフモデルを用い

- 1. Optical Source(He-Ne laser; λ =6328nm)
- 2. Filter
- 3. Polarizer
- 4. Slit(0.3mm φ)
- 5. Slit(0.1mm φ)
- 6. Shutter
- 7. Sample
- 8. Analyzer
- 9. Camera

Fig. 1 Configuration of SALS measurement apparatus.
Hv : Polarization direction of the incident beam is vertical, while the analyzer is horizontal.
Vv : Both polarizer and analyzer are vertical
Hh : Both polarizer and analyzer are horizontal

Table 1 Uniaxial stretching conditions, film density and crystallinity

Sample No.	Stretching ratio	Stretching temperature (℃)	Density (g/cm ₃)	Crystallinity (%)
1	—	—	1.3386	3.0
2	3.0	80	1.3531	15.1
3	4.0	〃	1.3568	18.2
4	2.5	95	1.3534	15.3
5	3.0	〃	1.3545	16.3
6	3.5	〃	1.3568	18.2
7	4.0	〃	1.3589	19.9
8	3.0	110	1.3614	22.0
9	4.0	〃	1.3660	25.8

て述べるが、 α はシーフ集合体の配列軸と延伸方向とに関係した角度であり、 β はシーフの扇形の開き角度に関係している。図からわかるように α は延伸温度が高くなるに従いわずかに小さくなる傾向にあり、シーフの配列軸と延伸方向との角度が少し変化していることを表している。一方、 β は延伸温度と共に大きくなり、シーフの扇形の角度が延伸温度の上昇とともに大きくなっていることがわかる。図6は θ および ξ の延伸温度依存性を示したものである。 θ の値はカメラ長 $L=40\text{ mm}$ として計算した。この図からわかるように延伸温度と共に θ はわずかに小さくなっており、それにしたがって ξ の値は少し大きくなっている。このことから延伸温度が高くなるにつれ、高次構造体の大きさがわずかに大きくなっていることを示している。一方、

Fig. 2 SALS Hv patterns of MD (machine direction) stretched PET films depending on stretching ratio (MDX) and stretching temperature

Fig. 3 SALS Hv patterns of MD (machine direction) stretched films compared with TD stretched films. Stretching ratios are 2.5 and 3.0.

図7、図8は図2における延伸温度 95°C の場合の α 、 β 、 θ 、 ξ の延伸倍率依存性を表わしたものである。図7は α と β の挙動で、延伸倍率の増大とともに α は小さくなり、 β は大きくなっている。つまり、シーフ配列軸と延伸方向との角度や扇形の開き角が延伸倍率に依存して変化していることを表わしている。また、図8は θ と ξ の挙動であるが延伸倍率が3.0を越えると θ は小さくなっており、それ

Fig. 4 Parameters in SALS patterns.
 α : angle between streaks
 β : angle between lobes
 δ : distance between lobes
 θ : scattering angle
 L : camera length

Fig. 5 Relationship of α and β to stretching temperature in MD uniaxial stretching

Fig. 6 Relationship of θ and ξ to stretching temperature in MD uniaxial stretching.
 ξ : size of superstructure

に伴いその値は大きくなっている。つまり高延伸倍率で高次構造体の大きさが大きくなっていることを表わしている。なお高次組織に関してはコンピューターシミュレーションのところで改めて考察を行う。

3.2 逐次二軸延伸挙動

工業的に PET の一軸延伸法は、熱収縮フィルムのような特殊なフィルムの製造に利用されるが、ほとんどは二軸延伸法で生産されている。これは先にも述べたように、フィルムの縦方向および横方向の物性のバランスをとることと、生産速度と広幅化に関係して生産性を上げるためである。先に一軸延伸において SALS にバタフライパターンが現れることを述べたが、ここでは二軸延伸後もこのバタフライパターンが保持される、あるいは 8 個の散乱強度分布を有するパターンが得られる延伸条件について検討を行った。

図 9 は縦延伸後、横延伸を行う逐次二軸延伸において延伸温度および延伸倍率を変更した時の SALS パターンである。縦延伸倍率として 2.6 と 3.1 を採用し、温度を 75, 85, 95, 105℃ の 4 水準で検討を行った。先に、図 2, 図 3 で示したように、これらの縦延伸倍率では配向結晶化によるバタフライパターンが得られており、これらをさらに横延伸するとき、横延伸倍率が小さい場合はバタフライパターンの構造は破壊されず保持されている。横延伸倍率が大きくなるに従い、例えば延伸温度が 75℃ で縦延伸倍率が 2.6 の SALS パターンに見られるようにパターンがひ

ずんではいるが連続的な変化を示しているのに対し、縦延伸倍率が 3.1 のときにはバタフライパターンに急激な変化が見られ、縦延伸で形成された高次組織が破壊されたものと推定される。これらの現象は延伸温度が 85℃ のときにも見られるが、さらに延伸温度が高くなると構造のひずみや構造破壊が減少する傾向にあり、横延伸が無理なく行われていることを示唆している。つまり逐次二軸延伸法において、高温延伸が第 1 段目延伸でできた構造を保持するのに有効であることを意味している。

3.3 逐次多段延伸技術

先にも述べたが、フィルムの工業生産において生産性を上げるには生産速度のアップと広幅化が必須である。そのためには延伸倍率を大きくする必要がある、少なくとも PET フィルムに関しては縦、横延伸ともに 3 倍以上の延伸倍率を確保しなければならないであろう。前節において縦横逐次二軸延伸での高温延伸の効果について述べたが、より低温の延伸で、かつ安定した 8 つの散乱強度分布（バタフライパターン含む）を持った SALS パターンを得る方式につき検討した。

図 10 は縦、横、縦の順で 3 段で延伸された二軸延伸フィルムの SALS パターンである。延伸温度は 85℃ で、第 1 段目の縦延伸倍率を 2.6 として、第 2 段目の横延伸倍率を 3.5 に固定し、第 3 段目の縦延伸倍率を 1.05 から 1.35 まで変更した例である。図から明らかなように、第 3 段目の延伸倍率に依存せずいずれも 8 個の散乱強度分布を持ったパターンを示しており、この 8 リーフパターンはすでに最初の 2 段目までの延伸で形成されており、第 3 段目の延伸を行っても第 2 段目延伸後の高次構造がそのまま保持されていることになる。最終的な縦延伸倍率が 3 以上になる 3 段目の延伸倍率は 1.15 以上であるから、図の 3 段目延伸倍率 1.2, 1.3, 1.35 は縦、横延伸倍率がともに 3 以上で 8 リーフパターンを与えており、目標とするパターンを満足していることになる。図 11 も 3 段延伸であるが、縦延伸倍率を 3.4, 横延伸倍率を 3.5 に固定し、縦延伸を図 10 と同様に 2 段に分けた場合の SALS の結果である。延伸温度は 85℃ を採用した。図からわかるように第 1 段目の延伸倍率が 3 以上のときは 8 リーフパターンを示さず、4 リーフの SALS パターンを与えている。第 1 段目の延伸倍率が 3 以下になると 8 リーフパターンを示すようになり、特に第 1 段目の延伸倍率が 2.6, 第 3 段目が 1.3 のとき明瞭な 8 リーフパターンを示している。この延伸倍率の分配は図 10 でも示した通りである。以上から縦、横の延伸倍率を共に 3 以上で 8 リーフパターンを得るためには第 1 段目の縦延伸倍率を低めに設定して縦、横、縦の 3 段延伸を行うのが有効であることを表わしている。

3.4 高次構造シミュレーション

SALS パターンから PET フィルムの高次構造を推定するため、橋本ら^{7), 23)}がポリブテン-1 に関して提案してきた図 12 に示したようなシーフおよびその配列モデルを適用し検討した。モデルの基本は左図のようなシーフが集合体をなして右図のように延伸方向と α なる角度で配列されているものである（図は文献 23 から転用した）。ここでの α は既述の Hv パターンの形状パラメーターの α とは関係ない。PET フィルムの場合、電子顕微鏡を用い

Fig. 7 Relationship of α and β to stretching ratio in MD uniaxial stretching

Fig. 8 Relationship of θ and ξ to stretching ratio in MD uniaxial stretching

てシーフ構造を観察することはできなかったが、シーフモデルを仮定した構造で逐次二軸延伸挙動の説明が可能かどうかを試みた。同様な検討は一軸延伸 PET フィルムに関して松生ら¹⁰⁾がすでに報告しており、PET についても橋本らのモデルが適用できることを述べている。このモデルに基づく散乱強度の計算は、図 13 に示したようにシーフの扇形の形状を規定するパラメーターやシーフ配列に関わるパラメーターなどを変更して行った。表 2 は一軸延伸条

件（温度、延伸倍率、2 段階一軸など）を種々変更して得た一軸延伸 PET の Hv 散乱パターン（図 13）の形状パラメーター α および β と、パターンをもっともよく表現できていたシミュレーションにおける入力パラメーター（図 13）の数値をまとめたものである。これによれば延伸方向とシーフ配列軸との角度 TILT はバタフライパターンのストリークの角度 α と関係しており、 α が TILT のほぼ 2 倍の値になっている。つまり、 α はシーフ集合体の延伸方向への配

Fig. 9 (1) : 75°C

Fig. 9 (3) : 95°C

Fig. 9 (2) : 85°C

Fig. 9 (4) : 105°C

Fig. 9 SALS Hv patterns of the biaxially stretched films obtained by two-way successive stretching process as functions of stretching temperature and stretching ratio.
MDX : Machine direction stretching ratio
TDX : Transverse direction stretching ratio

向に関連していることがわかる。また、ロープの角度 β は扇形の開き角と関係しており、 β は開き角の約1.4倍になっている。図14に表2のサンプルA~Eのバタフライパターンを、図15にサンプルFのパターンを計算結果とシーフモデルを併せて表示した。この図が示すように、シーフの半径 $R=3\mu\text{m}$ 、扇形の角度 $\text{SECTER}=50^\circ$ 、シーフ配列の角度 $\text{TILT}=10^\circ$ 、シーフの Z_3 軸（図12参照。シーフ軸と直交）とシーフ配列との角度 $\text{THEATA}=10^\circ$ のときSALS実験のHvパターンをよく表している。なお種々の計算結果から、 $\text{TILT}=\text{THEATA}$ のときバタフライパターンを示すことがわかった。つまり、シーフ軸と延伸方向とが直角のときにこれらバタフライパターンが得られる。図16は4リーフパターンの代表例であり、それぞれのパラメーター値は図中に示した通りである。また、図17は等方的な4リーフパターンであり、 $\text{THEATA}=0^\circ$ つまりシーフ軸とシーフ配列の角度が直角のときの例である。図18はシーフモデルをイメージしたときの結晶化の様子を表わしたものであり、橋本ら⁷⁾や松生ら¹⁰⁾が述べている

row-nucleated sheaflike superstructureに該当していよう。図に示すようにランダムな高分子鎖が延伸と共に延伸方向に配向し、ラメラ状の結晶が延伸方向と直角に成長して、さらに扇状に発達し、シーフライク高次組織を形成したものと考えられる。

図19は逐次二軸延伸過程での高次構造変化をシーフ配

Table 2 Parameters of butterfly patterns obtained experimentally and theoretically, respectively

SAMPLE	α	β	TILT	THEATA	SECTER	α/TILT	β/SECTER
A	12	70.5	6	6	50.5	2.00	1.40
B	13	75	6.75	6.75	55	1.94	1.36
C	12	76.5	6	6	56.5	2.00	1.35
D	14	75	6.3	6.3	55	2.22	1.36
E	10	67.5	4.5	4.5	47.5	2.22	1.42
F	18	70	10	10	50	1.80	1.40
Average						2.03	1.38

Fig. 10 SALS Hv patterns of biaxially stretched films obtained by three steps stretching under conditions of the constant M1DX (2.6) and TDX (3.5).

CA: Cast film

M1DX: First machine direction stretching ratio

M2DX: Second machine direction stretching ratio

TDX: Transverse direction stretching ratio

Fig. 11 SALS Hv patterns of biaxially stretched films obtained by three steps stretching under conditions of the constant TDX (3.5) and MDX (3.4).

TDX: transverse direction stretching ratio

MDX: machine direction stretching ratio

Fig. 12 Optically anisotropic sector as a model of sheaflike texture and assembly of sheaflike textures proposed by Hashimoto et al.²³⁾

Fig. 13 Schematic diagram of sheaf and array model for computer simulation of SALS Hv patterns. THEATA: Angle between sheaf array axis and Z 3 in Fig. 12
SECTER: Half angle of sector
TILT: Angle between sheaf array axis and stretching direction

Fig. 15 Computer simulation of butterfly SALS Hv patterns with the sheaf array model

Fig. 16 Computer simulation of 4 leaf SALS Hv patterns with the sheaf array model

Fig. 17 Computer simulation of isotropic 4 leaf SALS Hv patterns with the sheaf array model

Fig. 14 Butterfly SALS Hv patterns of uniaxial stretching films obtained under various stretching conditions

列のモデルで表示したものである。SALS パターンは図 9 (2) の縦横二軸延伸における縦延伸倍率 3.1 で、横延伸倍率を 2 から 3.5 まで変化させたときのもので、それぞれのパターンに合致する計算結果から、シーフの大きさ、配列などを求めたものである。図の左端は縦一軸延伸のバタフライパターンでシーフの数も多く、またシーフ軸が延伸方向と直交しているモデルである。縦延伸倍率が大きいと、

配向結晶化によりかなりしっかりした構造が形成されている。これを横延伸していくと倍率 2.5 まではバタフライパターンが保持されているが、ストリークが弱くなっており、またローブが上下方向に寄っており、つまり図 4 における β が小さくなっている。このことからシーフの広がり小さくなり (SECTER が小さく)、またシーフの数が少なくなっており、シーフ配列が横方向に傾きを増している (TILT が大きくなる) ことがわかる。さらに 3 倍まで横延伸を行うと高次構造の破壊 (シーフの大きさと数の減少

Fig. 18 Schematic diagram of crystallization for row-nucleated sheaflike superstructure

Fig. 19 Change of sheaf array models corresponding to SALS Hv patterns shown in Fig. 9 (2), depending on the stretching ratio (TDX)

で表現)が起き、3.5倍で4リーフパターンに見られる構造が形成されたものと推定される。

4. 結 言

PET フィルムの延伸挙動を小角光散乱法 (SALS) を用いて調べ、以下のことがわかった。

- (1) 押出シートの一軸延伸により、縦一軸延伸および横一軸延伸フィルムともに、同様なバタフライパターンが得られる。
- (2) このバタフライパターンは配向結晶化に伴う高次構造の発現を反映しており、SALSパターンのコンピューターシミュレーションの検討結果から、高結晶性ポリマーで提案されているシーフ配列モデルを用いて説明することができる。
- (3) 一軸延伸で得られたバタフライパターンは二軸延伸することにより、そのままこのバタフライパターンを保持する場合や、構造破壊や結晶の再配列などにより8リーフパターン(8個の散乱強度分布)や4リーフパターン(4個の散乱強度分布)に変化する。これらのパターンの差は逐次二軸延伸の条件、特に延伸倍率や延伸温度に強く依存する。
- (4) コンピューターシミュレーションで二軸延伸挙動をシーフ配列モデルで検討し、シーフの形状や大きさ、また配列軸の配向状態が推定される。
- (5) 8リーフパターンを得る延伸方式を種々検討した結果、

逐次二軸延伸の縦延伸を2段に分け、縦、横、縦の3段延伸が有効であることがわかった。

本研究のSALSのシミュレーションを実施するに当たり、協力を頂いた京都大学の橋本竹治教授に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Stein, R. S. and Misra, A. : *J. Polym. Sci.*, **11**, 109 (1973)
- 2) Hashimoto, T., Todo, A. and Kawai, H. : *J. Polym. Sci.*, **11**, 149 (1973)
- 3) Chu, Chuen-Mei and Wilkes, Garth L. : *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B 10**(2), 231 (1974)
- 4) Prud'homme, R. E., Bourland, L., Natarajan, R. T. and Stein, R. S. : *J. Polym. Sci.*, **12**, 1955 (1974)
- 5) Hashimoto, T., Nagatoshi, K., Todo, A. and Kawai, H. : *Polymer*, **17**, 1075 (1976)
- 6) Matsuo, M., Hattori, H., Nomura, S. and Kawai, H. : *J. Polym. Sci.*, **14**, 223 (1976)
- 7) Hashimoto, T., Todo, A., Murakami, Y. and Kawai, H. : *J. Polym. Sci.*, **15**, 501 (1977)
- 8) Chu, W. H. and Yoon, D. Y. : *J. Polym. Sci., Polymer Symposium*, **61**, 17 (1977)
- 9) Matsuo, M., Geshi, K., Moriyama, A. and Sawatari, C. : *Macromolecules*, **15**, 193 (1982)
- 10) Matsuo, M., Tamada, M., Terada, T., Sawatari, C. and Niwa, M. : *Macromolecules*, **15**, 988 (1982)
- 11) Terada, T., Sawatari, C., Chigono, T. and Matsuo, M. : *Macromolecules*, **15**, 998 (1982)
- 12) Sawatari, C., Muranaka, T. and Matsuo, M. : *Polymer J.*, **15**, 33 (1983)
- 13) Daniewska, I., Hashimoto, T. and Nakai, A. : *Polymer J.*, **16**, 49 (1984)
- 14) Sawatari, C., and Matsuo, M. : *Tex. Res. J.*, **55** (9), 547 (1985)
- 15) Misra, A. and Garg, S. N. : *J. Polym. Sci.*, **24**, 983 (1986)
- 16) Misra, A. and Garg, S. N. : *J. Polym. Sci.*, **24**, 999 (1986)
- 17) Tant, M. T. and Culberson, W. T. : *Polym. Eng. Sci.*, **33**(17), 1152 (1993)
- 18) Holoubek, J. : *J. Polym. Sci., Part B Polymer Physics*, **32**, 351 (1994)
- 19) Matsuo, M. and Xu, C. : *Polymer*, **38**(17), 4311 (1997)
- 20) Chen, C. Y., Yunus, W. Md. Z. W., Chiu, H. W. and Kyu, T. : *Polymer*, **38**(17), 4433 (1997)
- 21) Patlazhan, S. A., Riti, J. B. and Navard, P. : *Macromolecules*, **29**, 2029 (1996)
- 22) 後藤真澄, 石原英昭, 出島道生, 人見千代次, 奥平正, 塚田真一: 特公昭P 2027864
- 23) Hashimoto, T., Todo, A. and Kawai, H. : *Polymer J.*, **10**(5), 521 (1978)