立体規則性が異なるポリアクリロニトリルの耐炭化挙動

Stabilization behavior of poly (acrylonitrile) with different stereoregularities

杉本拓己, 澤井大輔*, 金元哲夫

Takumi Sugimoto, Daisuke Sawai* and Tetsuo Kanamoto

The effect of stereoregularity of poly (acrylonitrile) (PAN) on the stabilization mechanism was investigated by TG/DTA measurements, Infra-red spectroscopy, and gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS). The stabilization of atactic PAN (at-PAN) with lower stereoregularity occurred at a lower temperature than that of isotactic PAN (iso-PAN) with higher stereoregularity. The weight loss during stabilization was derived from the evolution of ammonia, hydrogen cyanide and compounds related with nitrile groups, having molecular weights between 41 and 147, formed by the bond cleavage reactions of PAN. The amount of gases evolved from iso-PAN was greater than that from at-PAN. These results revealed that the stabilization reactions proceeded more steadily in at-PAN than in iso-PAN. However, the IR spectra of the PAN samples with different stereoregularities recorded at the initial stage of the stabilization revealed significant differences in their chemical structures. The initial stage of the stabilization reaction in at-PAN occurred preferentially at the disordered chain configuration. However, the stereoregularity of iso-PAN stayed constant during the initial stage of stabilization reaction, showing that there exists no selectivity of the reactive site as opposed to at-PAN. No difference in the chemical structure could be found after the stabilization of at-PAN and iso-PAN.

KEYWORDS : Poly (acrylonitrile), Stabilization reaction, Stereoregularity, IR spectrum

1. 緒言

カーボンファイバー (CF) は軽量で優れた力学物性と耐熱性を有するため広く利用され, 研究も活発である¹⁾⁻³⁾. CFは前駆体であるピッチまたはポリアクリロニトリル (PAN) を紡糸した後, 軽度の酸化反応によって耐炭化 (不融化) し, その後高温で炭素化することによって作製される⁴⁾. PANを耐炭化し, ついで炭素化させると, 高強度を有するCFが得られたので, PANは重要なCF前駆体である. CF作製には耐炭化処理は不可欠であると同時に, 耐炭化時点の物性が最終的なCFの力学物性に影響することが知られているため⁵⁾, 耐炭化過程を理解することは大変重要である. そのため, PANから分子鎖内で連続した六員環構造を有する耐炭化構造への化学構造変化については多くの研究が行われている⁶⁾が, 反応過程の詳細は解明されていない.

耐炭化反応過程の詳細が解明されていない理由として, (1) PANを耐炭化すると, 試料が褐色または黒色に着色するため, 分析試料作製法と分析手法が限定される点, (2) 通常CF前駆体として用いられているPANは, 側鎖のニトリル基が立体規則性をもたないアタクチックPAN (at-PAN) であり, かつ共重合成成分も含んでいるため, 分子鎖コンフォメーションの乱れが大きく, 耐炭化反応前後での構造相関が得にくいなどの点が挙げられる. こ

れまでわれわれはat-PAN⁷⁾⁻¹⁰⁾, アクリロニトリル共重合体¹¹⁾, 立体規則性を有するアイソタクチックPAN (iso-PAN)¹²⁾を用いて, 延伸試料・延伸方法の最適化, 延伸による力学物性の向上, 立体規則性と延伸倍率がPANの高温での分子運動性や結晶転移挙動に及ぼす影響について報告してきた. その結果, PANの分子鎖コンフォメーションと分子運動性は立体規則性によって顕著に異なることを明らかにした^{10), 12), 13)}. そこで本研究では, 立体規則性が異なるPANを耐炭化することにより, 立体規則性が耐炭化反応に及ぼす影響を検討した.

2. 実験

2.1 試料

試料としては, 立体規則性が異なる2種類の超高分子量PANを, 懸濁重合 (at-PAN) およびアニオン重合 (iso-PAN) により合成した^{7), 14)}. 分子量は, PAN試料の固有粘度を50℃ (at-PAN) および25℃ (iso-PAN) のDMSO溶液で測定し, 報告されている固有粘度と粘度平均分子量 (M_v) の関係式を用いて決定した^{15), 16)}. at-PAN, iso-PANそれぞれの粘度平均分子量は $M_v = 1.4 \times 10^6$, $M_v = 2.4 \times 10^6$ であった. ¹³C-NMRにより測定したトライアッドタクティシティ (mm) は, at-PANで $mm = 0.25$, iso-PANで $mm = 0.54$ であった¹⁷⁾.

* Corresponding Author, E-mail: dsawai@ch.kagu.tus.ac.jp

東京理科大学理学部応用化学科: 〒162-0826 東京都新宿区市ヶ谷船河原町12-1

Tokyo University of Science: 12-1 Ichigaya-funagawara, Shinjuku-ku, Tokyo 162-0826, Japan

(平成18年8月4日受理, 平成18年10月20日採択)

at-PANとiso-PANの合成方法は異なるので、重合パウダーが有する履歴を消去するため、ゲルフィルムを作製して実験を行った。ゲルは、110℃でDMF溶液に2wt%の濃度になるよう試料を溶解させ、0℃に急冷しゲル化させて得た。その後、メタノールによって溶媒を置換し、室温でプレス乾燥、さらに80℃で減圧乾燥を行うことによって溶媒除去し、ゲルフィルムを作製した。形状の違いが耐炎化反応に及ぼす影響を無視するために、メノウ乳鉢を用いてゲルフィルムを、大きさ30～300μm程度に粉碎して耐炎化を行った。光学顕微鏡で、粒径および粒径分布を確認した結果、平均粒径200μm程度あり、試料による差はなかった。

試料の延伸方法については、文献に従い行った⁷⁾。

2.2 耐炎化処理

耐炎化は、セイコー(株)製TG/DTA220型熱重量分析装置内の炉を用い、300ml/minの流量の乾燥空気中で行った。耐炎化は2種類の方法で行い、(1)耐炎化温度を変化させる方法と(2)耐炎化時間を変化させる方法を用いた。(1)では目的の温度まで10℃/minで昇温した後、1時間保持した。(2)では10℃/minで目的温度まで昇温した後、等温保持時間を変化させた。

2.3 評価

2.3.1 広角X線回折(WAXD)測定

WAXDプロファイルは、(株)リガク製Ultex 18を使用し、Niフィルタで単色化されたCu K α 線を線源として用いて0.05°間隔で測定を行った。

2.3.2 熱重量分析(TG/DTA)測定

TG/DTA装置を用いて熱重量分析測定を行った。昇温速度は10℃/minとし、300ml/minの乾燥空気雰囲気中で測定を行った。

2.3.3 発生ガス分析

発生ガスの分析は、(株)リガク製示差熱天秤ガスクロマトグラフィ質量分析同時測定装置(TG-DTA/GC-MS)を用いて行った。昇温速度は10℃/minとし、300ml/minのHeガス雰囲気中で測定を行った。発生ガスの分析は、GC-MS部で検出した分子量(M)から構造を推定することにより行った。

2.3.4 赤外吸収(IR)スペクトル測定

パーキンエルマー社製Spectrum One型フーリエ変換赤外分光分析装置を用い、KBr法により1cm⁻¹の分解能で測定を行った。ピーク強度比は、バックグラウンドを除去した後のピーク強度($I_{\text{wave number}}$)を用いて求めた。

3. 結果と考察

3.1 初期試料の評価

一般に高分子は側鎖の立体規則性が低いと結晶化することが困難であるが、PANはポリビニルアルコールなどと同じくアタクチックでも結晶化する特異なポリマーである¹⁸⁾。しかし、広角X線回折パターンより、at-PANは分子鎖と垂直方向には比較的規則性の良い擬六方晶パッキングを有するが、分子鎖軸方向の秩序性は低く、準結晶的な構造を有すると考えられている^{19), 20)}。このように、分子鎖軸方向の秩序性が低いのは、側鎖のニトリル基がランダムに配置しているからである。at-PAN分子鎖はラジカル

Fig.1 WAXD meridional scans for (a) at-PAN and (b) iso-PAN extrudate with an extrusion draw ratio of 16.

重合によってベルヌーイ統計に従い連鎖移動反応が起こり生成するので、ここでいうランダムとは、短いメソおよびラセモ連鎖は分子鎖内に存在するが、長距離秩序がない状態を意味する。そこで、本研究に用いた試料を延伸し⁷⁾ WAXD測定を行い、重合試料のコンフォメーションの違いを検討した。Fig.1には延伸倍率16のat-PANおよびiso-PAN試料のWAXD子午線プロファイルを示す。本研究に用いた2種の試料のコンフォメーションは顕著に異なっていることがわかる。Huら²¹⁾は、コンピュータシミュレーションによって、立体規則性が異なるPANのWAXD子午線方向のプロファイルを再現した。その結果より、(1) iso-PANは3₁螺旋構造をとり2θ=40°付近に(003)_H面の回折が現れること、(2) シンジオタクチックPANは平面ジグザグ構造をとり、2θ=36°付近に(002)_P面の回折が現れること、および(3) at-PANではそれらが混在することを明らかにした。

Rizzoら²²⁾はat-PANを熱処理し、WAXD測定から分子鎖コンフォメーションが熱処理前後で変化することを明らかにした。われわれはWAXD測定により、at-PANの分子鎖中には平面ジグザグ構造からなる連鎖と3₁螺旋構造からなる連鎖が混在していること、およびat-PANを延伸すると分子鎖コンフォメーションは変化し、延伸倍率の上昇によって平面ジグザグ構造が増加することを明らかにした¹⁰⁾。この結果は、分子鎖コンフォメーションが乱れた部分は、平面ジグザグ構造と3₁螺旋構造どちらもとり得ることを示している。さらに、われわれはiso-PANを合成し、分子鎖コンフィグレーションが分子鎖コンフォメーションに与える影響を検討した結果、Huら²¹⁾がシミュレーションで予想した結果と同じく、アイソタクティシティが高い試料ほど3₁螺旋連鎖の割合が増加することを報告した^{12), 13)}。このように、PANの分子鎖コンフォメーションは、立体規則性、試料の作製条件によって大きく異なる。そこで、Fig.1のプロファイルを波形分離することにより、2θ=36°の(002)_P面と2θ=40°の(003)_H面の面積強度比から、平面ジグザグ構造の割合を計算した結果、at-PAN試料では62%であったのに対し、iso-PAN試料では18%であった。

Fig. 2 TGA weight loss curves and DTA thermograms for at-PAN (a solid line) and iso-PAN (a dotted line) recorded at a heating rate of 10 °C/min.

at-PAN 試料のコンフォメーションは延伸倍率によって若干変化するため、これらの試料のコンフォメーションは必ずしも本研究に用いた未延伸試料のコンフォメーションと同じではないが、今回用いた立体規則性の異なる2種類の試料では、分子鎖コンフォメーションは顕著に異なることがわかる。

3.2 試料の耐炎化による重量減少とガス発生

at-PAN および iso-PAN 試料の耐炎化挙動の違いを検討するために、乾燥空気雰囲気下でTG/DTA測定を行った(**Fig. 2**)。両試料とも250～300 °C付近に耐炎化反応に対応する発熱ピークと重量減少が確認された。発熱ピークはどちらも鋭く、ピーク温度はat-PANで278 °C、iso-PANで294 °Cであり、at-PANのピーク温度は16 °C低温であった。反応開始温度がiso-PANで高温にシフトしているため、iso-PAN試料の耐炎化反応が起こりにくいことを示唆している。**Fig. 2**で、発熱反応開始温度(at-PAN: 268 °C, iso-PAN: 275 °C)を基準とし、そこから30 °C高温まで昇温させたときの重量減少は、iso-PANで10.0 %, at-PANで6.9 %とiso-PANで著しかった。

昇温過程で発生しているガス種と量を検討するために、TG-DTA/GC-MSを用いて発生ガス分析を行った。**Fig. 3a** (at-PAN), **Fig. 3b** (iso-PAN)に、TG-DTA/GC-MS測定で検出されたガスの相対発生量を温度に対してプロットした。ガスは、TG/DTA測定で重量減少が確認された温度から発生していた。検出されたガスの中で分子量が低いアンモニア($M=17$)およびシアン化水素($M=27$)は、耐炎化反応初期過程で鋭いピークを示した。発熱反応開始温度を基準とし、そこから30 °C高温まで昇温させた時点では、イソブチロニトリル($M=80$)より分子量の低いガスが多量に発生していることから、これらのガス発生が重量減少の主要原因であることがわかった。また、ガス発生量は分子量上昇とともに顕著に減少し、ペンタンジニトリル($M=94$)、2-メチルペンタンジニトリル($M=108$)、2,4-ジメチルペンタンジニトリル($M=122$)のガス発生量は微量であった。4-シアノヘプタンジニトリル

Fig. 3 Normalized gas production vs. temperature for a molecular series of gases evolved from (a) at-PAN and (b) iso-PAN ; (A) $M=17$, ammonia, (B) $M=27$, hydrogen cyanide, (C) $M=41$, acetonitrile, (D) $M=54$, acrylonitrile, (E) $M=68$, iso-butyronitrile, (F) $M=94$, pentanedinitrile, (G) $M=108$, 2-methyl-pentanedinitrile, (H) $M=121$, 2,4-dimethyl-pentanedinitrile, (I) $M=147$, 4-cyano-heptanedinitrile. Heating rate was 10 °C/min.

($M=147$)以上の分子量を有するガスは、発熱反応開始温度から30 °C高温までではほとんど発生しなかった。立体規則性が異なることによってガスの発生種と発生ガスの温度依存性に顕著な違いは見られなかったが、**Fig. 2**のTG/DTA測定で観察された重量減少量の差を反映し、iso-PANのほうがガス発生量が多いことを確認した。at-PANにおいて、発熱反応開始温度から30 °C高温までの温度領域で発生した総ガス量は、iso-PANで発生した総量の76 %であり、TG-DTA測定で観察された重量減少量の比率(10 : 6.9)とよい一致を見た。このように、iso-PANにおいて耐炎化過程で発生するガス量が多いのは、耐炎化反応と競争的に起こる分子鎖切断反応が、at-PANよりもiso-PANでより顕著に起こるからと考えられる。

3.3 耐炎化反応の追跡

250 °Cと310 °Cで1時間熱処理を行った試料および耐炎化前試

Fig. 4 IR spectra of at-PAN (a solid line) and iso-PAN (a dotted line) treated at 250 °C, 310 °C for 1 hrs. IR spectra of original gel films are also shown for comparison.

料のIRスペクトルをFig. 4に示す。皆川ら²³⁾は、立体規則性が異なるPANのIRスペクトルを測定し、 1230cm^{-1} と 1250cm^{-1} に現れる吸収バンドの強度比 ($\frac{I_{1230}}{I_{1230} + I_{1250}}$) と立体規則性の間に直線的な関係があることを見出し、アイソタクティシティが高い試料ほど、 $\frac{I_{1230}}{I_{1230} + I_{1250}}$ の強度比が大きいことを明らかにした。われ

われの合成試料でもこれらのバンド強度比は、at-PANでは0.39、iso-PANでは0.49とアイソタクティシティの高い試料の強度比が高いことが確認された。このような特徴をもつ試料を250 °Cおよび310 °Cで1時間耐炎化させた。その結果、立体規則性にかかわらず、 2240cm^{-1} のCN三重結合の伸縮振動と 1450cm^{-1} の CH_2 変角振動の吸収強度が耐炎化温度の上昇とともに減少し、 1580cm^{-1} と 1610cm^{-1} に $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動と $\text{C}=\text{N}$ 伸縮振動が新たに現れることが確認できた。これは、主鎖部の脱水素反応と側鎖部の環化反応が同時に起こるためと考えられる⁶⁾。このように、耐炎化試料のIRスペクトルは立体規則性にかかわらず、ほぼ同一であった。そこで、立体規則性が異なる試料の耐炎化反応の違いは、反応初期段階に現れると考え、耐炎化挙動の耐炎化時間依存性を検討した。

Fig. 5に250, 270, 310 °Cで等温保持したときのTG曲線を示す。図中では等温保持を開始した時間を0minとした。310 °Cでの等温保持では昇温中に発熱ピークが観察されるため、等温保持以前に重量が減少している。等温保持温度が高いほど、等温保持中の重量減少量が増加していることがわかる。**Figs. 2, 3**で示したように、iso-PANではat-PANより反応開始までの保持時間は長い

が、保持中の重量減少量が顕著であることがわかる。**Fig. 6**に、250 °Cで等温保持したときのDTA曲線を示す。TG/DTA昇温測定中には発熱ピークが観察されなかった250 °Cで等温保持した場合、等温保持中にブロードな発熱ピークが観察された。発熱ピークに達するまでの等温保持時間はat-PANで6min、

Fig. 5 TGA weight loss curves during thermal stabilizations for at-PAN and iso-PAN, recorded at 250 °C, 270 °C, 310 °C.

Fig. 6 DTA thermograms of thermal stabilization processes for at-PAN (a solid line) and iso-PAN (a dotted line), recorded at 250 °C. Capital letters (at-PAN) and small letters (iso-PAN) exhibit the points which IR spectra shown in Fig. 7 was measured.

iso-PANで15minと、iso-PANで長かった。**Fig. 6**中のアルファベットで示した時間まで等温保持し耐炎化させた試料のIRスペクトルを**Fig. 7a** (at-PAN) および**Fig. 7b** (iso-PAN) に示す。200 °Cまでの昇温ではIRスペクトルは、at-PAN、iso-PANともに初期試料と同じであった。両試料とも等温保持中にIRスペクトルは変化した。詳細は後に示すが、**Fig. 6**中の(B)点(at-PAN)および(b)点(iso-PAN)までのIRスペクトルは耐炎化時間とともに変化するが、それ以降は立体規則性および等温保持時間の違いによる顕著なIRスペクトルの違いは観察されなかった。(B)および(b)点はそれぞれ、TG/DTA炉体内で等温保持し測定したDTA曲線の発熱ピークトップに対応し、耐炎化初期過程の反応は立体規則性の効果を反映し、異なっていることがわかる。

立体規則性が耐炎化初期過程の構造変化に与える効果を検討するために、耐炎化反応の進行度の目安として、**Fig. 7**のIRスペク

Fig.7 IR spectra of PAN treated at 250 °C for different treatment times ; (a) at-PAN. (b) iso-PAN. IR spectra of PAN treated at 200 °C is also shown for comparison.

Fig.8 Time dependence of IR band intensity of two kinds of stretch vibration in the thermal stabilization processes for at-PAN and iso-PAN at 250 °C.

トルより求めた主鎖部の脱水素反応と側鎖部の環化反応によって現れる 1580cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動) と 1610cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$ 伸縮振動) のピーク強度 (I_{1580} および I_{1610}) を、それぞれ 1350cm^{-1} の

Fig.9 $(I_{1230})/(I_{1230} + I_{1250})$ intensities as a function of thermal stabilization time for at-PAN and iso-PAN.

ピーク強度 (I_{1350}) で除した強度比を時間に対してプロットした (Fig.8)。 1350cm^{-1} の吸収は、 CH 伸縮振動に帰属されるため、主鎖部の脱水素反応が起きても吸収強度にほとんど変化は生じないと考えられるので、ここで求めた強度比が耐炎化反応の進行度の目安となる。同一試料の $\frac{I_{1580}}{I_{1350}}$ と $\frac{I_{1610}}{I_{1350}}$ はほぼ同一の線上にある

ため、脱水素反応と環化反応は反応初期過程においても同時に進行していることが確認された。両試料とも、耐炎化時間の増加とともに急激に $\frac{I_{1580}}{I_{1350}}$ と $\frac{I_{1610}}{I_{1350}}$ の強度比が上昇し、その後ほぼ一定の値を示した。両試料でピーク強度比が急激に上昇している領域は、Fig.6 で示した発熱ピークまでに対応した。また、それぞれの試料で1時間耐炎化を行ったときのピーク強度比は at-PAN および iso-PAN でほぼ同じであった。以上のことから、耐炎化反応部位の構造は立体規則性によらず、ほぼ同じであると考えられる。

そこで、未反応箇所のスペクトルに着目した。皆川ら²³⁾ が報告した PAN 分子鎖のコンフィグレーションを反映する 1230cm^{-1} と 1250cm^{-1} の IR スペクトルに着目し、強度比 $\frac{I_{1230}}{I_{1230} + I_{1250}}$ を耐炎

化時間に対してプロットした (Fig.9)。この強度比の変化は、耐炎化反応が起きていない部位の分子鎖コンフィグレーションに対する知見を与える。図中 X 軸のマイナス値は昇温中を意味するため、グラフ上部にその時点での温度を記した。 at-PAN では、昇温中の強度比は一定であるが、 250 °C での等温保持中に、等温保持時間の増加とともに強度比が増加していることがわかる。これは、耐炎化が起きていない分子鎖のコンフィグレーションは、アイソタクティシティが高いことを意味する²³⁾。他方、 iso-PAN では処理条件によらず、強度比はほぼ一定であった。この結果は、 PAN の耐炎化構造への変化は、 PAN 試料内の乱れたコンフィグレーションまたはシンジオタクチックコンフィグレーションを有する部位から優先的に開始されることを意味する。

4. 結 論

立体規則性が異なる at-PAN ($mm = 0.25$) および iso-PAN ($mm = 0.54$) を合成し、ポリアクリロニトリル (PAN) の立体規則性が耐炎化反応機構に与える効果について、TG/DTA, GC-MS, IR 測定を用いて検討した。TG/DTA および IR 測定によって、立体規則性が低い at-PAN の耐炎化は、立体規則性が高い iso-PAN と比較して低温から始まることがわかった。GC-MS 分析の結果、耐炎化反応中の重量減少は、PAN 分子鎖切断反応によって生成したアンモニア、シアン化水素などのガス発生によることがわかった。発生ガス量は iso-PAN で多く、iso-PAN は分子鎖切断反応が at-PAN より顕著に起こることがわかった。これらの結果から、at-PAN において耐炎化反応が進行しやすいことがわかる。反応初期段階では耐炎化反応機構に違いが見られたが、耐炎化反応後の構造は、初期分子鎖コンフィグレーションには依存しなかった。これら IR の結果から、at-PAN は分子鎖コンフィグレーションの乱れた部分から耐炎化反応が開始することがわかった。一方、iso-PAN の耐炎化初期段階では、反応部位の選択性は観察されなかった。

謝 辞

本研究は一部、文部科学省科学研究費補助金 (課題番号: 17750207) の助成により行われた。助成に深く感謝致します。

文 献

- 1) 山田恵彦, カーボンファイバの科学 (1995) pp.41-53, 内田老鶴圃.
- 2) S. Nomura, T. Saito and H. Imai, *TANSO* **1989** [No.140] 275-281 [in Japanese].
- 3) S. Mun-gyu, K. Sassa, K. Inoue, H. Ogawa, M. Doyama, S. Yamada and S. Asai, *TANSO* **2001** [No.200] 255-260 [in Japanese].
- 4) 島村昭治, カーボンファイバ (1984) pp.16-19, オーム社.
- 5) 山田恵彦, カーボンファイバの科学 (1995) pp.26-28, 内田老鶴圃.
- 6) A. K. Gupta, D. K. Paliwal and P. Bajaj, *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C31** (1) (1991) 1-89.
- 7) A. Yamane, D. Sawai, T. Kameda, T. Kanamoto, M. Ito and R. S. Porter, *Macromolecules* **30** (1997) 4170-4178.
- 8) D. Sawai, A. Yamane, H. Takahashi, T. Kanamoto, M. Ito and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Part B* **36** (1998) 629-640.
- 9) D. Sawai and T. Kanamoto, *Polym. J.* **32** (2000) 895-899.
- 10) D. Sawai, Y. Fujii and T. Kanamoto, *Polymer* **47** (2006) 4445-4453.
- 11) D. Sawai, K. Hatayama and T. Kanamoto, *Kobunshi Ronbunshu* **59** (2002) 274-280 [in Japanese].
- 12) D. Sawai, A. Yamane, T. Kameda, T. Kanamoto, M. Ito, H. Yamazaki and K. Hisatani, *Macromolecules* **32** (1999) 5622-5630.
- 13) D. Sawai, T. Kanamoto, H. Yamazaki K. Hisatani, *Macromolecules* **37** (2004) 2839-2846.
- 14) Y. Nakano and K. Hisatani, *Polym. Int.* **36** (1995) 87-99.
- 15) J. Brandrup, E. H. Immergut and E. A. Grulke, *Polymer Handbook* (1999) pp.VII-68, John Wiley & Sons.
- 16) K. Kamide, H. Yamazaki and Y. Miyazaki, *Polym. J.* **18** (1986) 819-836.
- 17) K. Kamide, H. Yamazaki, K. Okajima and K. Hikichi, *Polym. J.* **17** (1985) 1233-1239.
- 18) 田所宏行, 高分子の構造 (1976) pp.404-406, 化学同人.
- 19) C. R. Bohn, J. R. Schaefgen and W. O. Statton, *J. Polym. Sci.* **55** (1961) 531-549.
- 20) V. F. Holland, S. B. Mitchell, W. L. Hunter and P. H. Lindenmeyer, *J. Polym. Sci.* **62** (1962) 145-151.
- 21) X. Hu, D. J. Johnson and J. G. Tomka, *J. Text. Inst.* **86** (1995) 322-331.
- 22) P. Rizzo, F. Auriemma, G. Guerra, V. Petraccone and P. Corradini, *Macromolecules* **29** (1996) 8852-8861.
- 23) M. Minagawa, K. Miyano, M. Takahashi and Fumio Yoshii, *Macromolecules* **21** (1988) 2387-2391.