

ナイロン6の融解挙動

十時 稔*, 川口達郎**

(昭和59年9月26日受理)

The Melting Behavior of Nylon 6

Minoru Todoki and Tatsuro Kawaguchi

The melting behavior of nylon 6 yarns was studied by three kinds of DSC (differential scanning calorimetry) techniques; zero-entropy-production (z-e-p), conventional, and constraint melting techniques.

The introduction of cross-links into the amorphous part by irradiating the samples with γ -rays in gaseous acetylene proved an effective technique for suppressing reorganization of the imperfect crystals occurring during the DSC heating. The melting curve thus obtained was demonstrated to represent the melting point distribution inherent to the original crystal in the sample, i.e., what Wunderlich calls z-e-p melting point. Effects of drawing and annealing conditions of the yarns to the z-e-p melting were investigated in detail.

Secondly, origin of the double melting peaks of the drawn yarn observed frequently with a conventional DSC technique was studied by combining nonisothermal annealing simulating the DSC heating process and the above z-e-p technique. It was concluded that the double peaks are the result of superposition of three processes which occur successively during heating; perfection of the original crystal, melting of the perfected crystal concurrently with recrystallization, and melting of the recrystallized one.

Finally, the melting of the samples prevented from shrinking during the heating was studied. The DSC curve exhibiting a single peak at a higher temperature instead of the double peaks described above is explained quantitatively in terms of the perfecting of the original crystal followed by monotonic melting of the perfected crystal. The absence of recrystallization is the main reason for the appearance of the single peak. The melting temperature of the constrained sample increases linearly with draw ratio, being independent of the z-e-p melting point. The elevation of the melting temperature can be explained by one of the entropical superheating models drawn theoretically by Zachmann. This strongly supports the drawn fiber structure model that the oriented crystals are connected tightly by lots of tie molecules.

1. 緒 言

不完全性と配向性は高分子結晶の特徴である。本報はこれらの特徴が融解挙動に与える影響について、ナイロン6結晶を対象として、総合的に考察するものである。

1.1 高分子結晶の融点の特徴

高分子結晶は次の2つの意味で不完全といわれている: サイズが小さい; 内部に多くの格子欠陥を含有している。不完全結晶は熱力学的にも不安定であるために、融点は不完全度に応じて平衡融点より低くなる。Fig.1の左半

* (株)東レリサーチセンター材料物性研究部: 大津市園山3-2-1 〒520

Materials Characterization Laboratory, Toray Research Center, Inc., 3-2-1 Sonoyama, Otsu, Shiga 520

** 東レ株式会社繊維研究所: 大津市園山3-2-1 〒520

Fibers & Textile Research Institute, Toray Industries, Inc., 3-2-1 Sonoyama, Otsu, Shiga 520

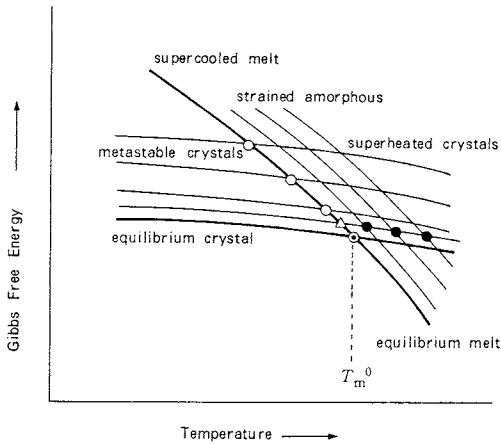


Fig. 1 Schematic drawing of the Gibbs free energy of equilibrium and metastable states. The significance of the melting points symbolized by ○, ● and △ will be discussed in the latter part of the text. (Newly drawn after a figure by Wunderlich.¹⁾)

分はその模式図である¹⁾。

高分子結晶がしばしば取る形態であるラメラ晶の厚み l と融点 T_m の関係は、次の Thomson-Gibbs 式で記述される¹⁾：

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta H_f} \right) \quad (1)$$

ここで、 T_m^0 は厚みが無限大でしかも格子欠陥のない結晶が融けて平衡融体になる温度すなわち平衡融点 T_m^0 (Fig. 1 の◎印)、 ΔH_f は結晶 1cm^3 あたりの融解熱、 σ_e はラメラの上端と下端の表面自由エネルギーである。したがって、(1) 式では側面の影響は無視されている。

一方、格子欠陥の存在が融点に及ぼす影響を記述するものとしては Eby の式²⁾がある。しかし、この式は欠陥が存在すると融点が降下することを定性的に説明しているにすぎず、Fig. 1 の模式図の域を脱していない。

実測面から言っても、高分子用に現存する高次構造解析手段によっても、結晶サイズと格子欠陥を明瞭に区別して検知することは非常に困難である。このことは特に延伸物についてよくあてはまる。したがって、融点低下の原因に言及しようとするれば、直ちに高分子構造とは何かという現在でも未解決の問題にゆき当る。そこで、不完全結晶の融解挙動を取り扱おうとする本報においては、融点低下の原因を、Fig. 1 に示したような固体の自由エネルギーの高さの変化によるものと理解しておくに留める。

次に、融解後の状態に注目する。上では暗黙の内に、融解した分子鎖は直ちに(準)平衡融体としての形態を取

るとされていた。しかし Zachmann は、高分子鎖は融解後直ちに完全ランダム化することは限らず、融解前の組織構造に依存した歪んだ非晶鎖形態を取ることもあるという概念を提出し³⁾、これを理論化した⁴⁾。Fig. 1 の右半分はこのような非平衡融体と結晶の自由エネルギーの関係を図示したものである¹⁾。各曲線の交点によって与えられる融点は、(準)平衡融体へ融ける場合より高くなっている。この融点の上昇(過熱)は、融解エントロピーの減少によるものである。しかし上記の概念は、高分子結晶の融解挙動の一般的な複雑さの影響を蒙って、系統だった実験的裏づけは現在でもほとんどなされていない。

1.2 不完全結晶の再組織化と z-e-p 融点の概念

融点測定的手段としては通常 DSC (示差走査熱量計) が用いられており、本報でも同様である。ところで、DSC 法での融点測定では必然的に低温域からの加熱を伴うので、試料は融解を始めるまでに熱処理を受けることになる。この熱処理によって非平衡系の自由エネルギーは減少するであろう。具体的には不完全結晶のサイズの増大 and/or 格子欠陥の減少をもたらすであろう。さらには、ある程度完全化した結晶が部分融解後再結晶化することも予想される。本報ではこれらの現象を包括して再組織化と呼ぶことにする*¹⁾。

Fig. 1 の左の部分から明らかなように、再組織化によって試料の融点(○印)は T_m^0 に向かって上昇する(ただし今は過熱のことは考慮されていない)。換言すれば、DSC で測定される融点は、原試料に固有の不完全結晶の融点を反映していない可能性がある。そこで Wunderlich^{5,6)} は、原結晶がそれに固有の自由エネルギーの線に沿って昇温してゆき、直接過冷却液相へと移ることを、zero-entropy-production (z-e-p) 融解と名づけ、再組織化を防いで z-e-p 融点を実測することの重要性を指摘した*²⁾。

1.3 z-e-p 融点の測定方法と問題点

z-e-p 融点を測定するために今まで試みられている方法は次のように分類される¹⁾：(1) 結晶の再組織化速度より速く過熱速度より遅い昇温速度で DSC 測定を行なう方法；(2) 試料を電子線又は γ 線で照射して橋かけを導入する方法；(3) 薬液処理によって非晶鎖を除去す

*¹⁾ 完全化(perfection)や再組織化(reorganization)の定義はまだはっきりとは定まっていない。

*²⁾ 厳密に言えば再組織化を防いだけでは z-e-p 融解を実現したことにはならない。その実現のために試料に加えられた様々な工夫が、かえって真の z-e-p 融解にとって悪影響を及ぼす可能性があるからである。両者が同じ意味に使われる場合もあるが、本報では前者の立場を採る。

るか、それが結晶化できないように化学変性する方法。たとえば Bairら^{7,8)}はポリエチレン単結晶に対して、真空中で適量の電子線を照射する方法を提案した。照射によってラメラ結晶のおりたみ面に生じる橋かけがラメラの厚化を防ぐというものである。また荒川ら^{9,10)}はナイロン6繊維をメトキシメチレン溶液で処理して、主として非晶域のアミド基に結晶化を妨げるメトキシメチル基を導入した。

しかし今までに提案されている方法の問題点として次のことが指摘されている¹⁾：(a)照射や薬液処理によって結晶が損傷される恐れがある；(b)処理によって化学構造が変わるため、融体の化学ポテンシャルが低下する；(c)橋かけの導入は融解分子鎖のランダム化を制限する結果、融解エントロピーを減少させる。これらの指摘以外に、著者らは、(d)非晶鎖の除去も融解エントロピーを変化させる；(e)z-e-p融解に必要な前処理の程度や昇温速度の判断が困難である；の2点をつけ加えたい。(a)と(b)は過剰の融点低下をきたし、(c)は逆に融点を上昇させる。また(e)は、求めようとしている試料毎のz-e-p融点の正確な像が元来不明である、という逆説的なことに由来している。実際、先のBairらの方法は、肯定的に利用されている¹⁾一方で、否定的見解にもさらされている^{11~14)}。また荒川らの方法は、薬液を用いた化学反応処理であるために、その強い膨潤作用によって大規模な組織構造の変化が生じることが予想される。事実この方法は、高温・長時間熱処理して構造を強固にした試料に限って適用されており^{9,10,16)}、本報が対象とするような通常の工業的規模で製造された中間・最終製品には適用が難しいものと考えられる。また、この方法を追試した報文は、それぞれの立場から否定的見解をのべている^{14~16)}。

上記の例から、従来提案されている方法はいずれも大なり小なりの欠点や適用限界を持っていることが示唆されるので、これらの方法を用いて得られた結果を安易に受け入れることは避けるべきと考えられる*³⁾。同時に、これらの方法自体を様々な角度から吟味することによって、限られた範囲にしろ、その有用性を確認する研究がもっと必要であるように思われる。既存の方法のいずれもが説得力を欠いているのは、多分にこの吟味の不十分さに原因しているように見受けられる。

1.4 本報の目的

以上にのべたような背景の下に、著者らはナイロン6結晶のz-e-p融点を測定する方法として、試料をアセチレンガス中で γ 線を照射する方法を検討した¹⁷⁾。アセ

*³⁾ 実際、欠点の方が本来の目的より目立つ場合すら見受けられる。

チレンがナイロンの分子鎖に対して橋かけ増感作用を有している事実¹⁸⁾と、この分子サイズがナイロン6の結晶格子内に入り得ない程度に大きい事実とから、少ない照射量で非晶域のみを選択的に橋かけできるものと期待したからである。この選択橋かけは、ナイロン6繊維のような結晶化度が小さい試料(50%以下)にとっては重要な意味を持つものである。そして得られた結果を様々な角度から検証して、この方法が満足すべきものであると結論した^{17,19,20)}。とくに橋かけ処理の場合に常に懸念される融解エントロピーの減少の問題は、著者らの方法ではz-e-p融点そのものにはほとんど悪影響を及ぼさず、むしろ最適照射量の決定のために有効に利用され得た点¹⁷⁾を前もって強調しておきたい。

次いで、延伸によって分子鎖を配向させた繊維の熱処理挙動をこの熱分析方法によって調べ、処理時に試料にかけられた張力(試料に許される熱収縮の程度)が、原結晶の熱処理挙動に大きく影響することを見出した^{21,22)}。そこで、配向未照射試料をDSC測定する際にも試料の熱収縮を禁じた状態で昇温した所、配向の程度に応じて融点が増加することを見出し、これがZachmann^{3,4)}の予測した融解エントロピーの減少による過熱現象の実証であると結論した²³⁾。さらにはこの結果に基づいて、繊維の微細構造とくにtie分子の存在状態について論じた²⁴⁾。

以上のことから、著者らは、Fig.1では概念的に示されたにすぎない高分子結晶の融解に関する3つの特異性—不完全性による融点低下と再組織化及び融体の非平衡性による二種の融点上昇—を、同一試料を用いて総合的に考察できると判断した。そこで本報では、まず(1)ナイロン6の不完全結晶のz-e-p融点を測定するための新しい方法(以下、本報では単にz-e-p法と呼称)の提案と検証を行ない、次いで(2)何ら前処理を施さずに融点測定を行なう方法(同、従来法)の昇温過程で生じる不完全結晶の再組織化挙動を時間を追って追跡して、古くからの研究対象である従来法の二重融解ピークの出現機構を定量的に解明する。そして最後に、(3)試料の熱収縮を禁じた融点測定法(同、定長拘束法)を導入して、収縮の禁止が原結晶の再組織化の内容を変え、ひいては過熱による融点上昇をもたらすことを明らかにする。そしてこの過熱現象と延伸繊維の組織構造との関係を議論する。

2. 実験

2.1 試料

η_r が3.2のナイロン6のチップを溶融紡糸して、約4000デニール、約140フィラメントの未延伸糸を得た。

次いでこれを2つの方法で延伸して試料A, Bとした。試料A: 直径80mmの冷ピンと160℃の熱板の組み合わせで5.0倍(約800デニール)に延伸。ピン温度は延伸発熱によって約60℃まで上昇した; 試料B: ピン温度55℃, 120℃, 170℃にて、それぞれ、2.5倍, 3.0倍, 4.0倍, 5.0倍(170℃のピンでは4.6倍)に延伸。ピンは延伸中の実温が目標温度の±5℃以内になるようにヒーターでコントロールされた。延伸試料のデニールは倍率に正確に逆比例していた。なお、上記の紡糸と延伸は全て準工業規模で行なわれた。

広角X線回折測定によると、試料AとBの4倍以上のものは明瞭なα型のパターンを、3倍以下のものはα型にややγ型が混在するパターンを呈した。未延伸糸はナイロン6の急冷物に特徴的な、γ型などを含む不明瞭な擬六方晶型様の回折像を与えた。

2.2 熱処理方法および熱収縮率の測定

試料に含まれる水分の影響²²⁾を除去するために五酸化リンデケンター内で2昼夜以上乾燥した試料を、所定の温度(±0.2K以内)に保たれたシリコン油浴に無緊張状態あるいは定長状態ですばやく浸漬した。この時の昇温速度は5000 K min⁻¹以上であった²²⁾。所定時間熱処理したのち、その時の内部構造の凍結と付着オイルの洗浄を兼ねて、四塩化炭素-ドライアイス浴中に試料をすばやく浸漬した。定長処理用のサンプリング方法は既報参照²¹⁾。

上記の急速昇温処理以外に、DSC内での昇温のモデル化として等速昇温熱処理も行なった。すなわち、無乾燥試料を無緊張または定長状態にして浸けたシリコン油浴を、室温から10 K min⁻¹の速度で昇温してゆき、所定の温度で次々に試料を取り出して急冷した。DSC測定に合わせるために試料の乾燥処理は行なわなかったが、いずれにおいても昇温速度が遅いので水分は低温域で揮散してしまい、実質は乾燥試料についての熱処理になっていると考えることができる。

2種の昇温速度での無緊張処理時の熱収縮率は(2)式から求めた。

$$\text{収縮率}(\%) = \frac{\text{原長} - \text{熱処理試料長}}{\text{原長}} \times 100 \quad (2)$$

2.3 照射方法

試料をガラス製の容器に入れ、10⁻² mmHg程度真空中に引いたのち市販のアセチレンガスを約600 mmHg (1 mmHg ≈ 133.3 Pa) 封入し、室温でγ線を照射した¹⁸⁾。線源は⁶⁰Coで、線量は5 × 10⁴ rad h⁻¹、全照射量は0~20 Mradであった。線源の減衰によって線量率が低下しないように、試料と線源間の距離を適宜調節した。また、アセチレンガスの消費を補うために、照射途中でガスを再封入した。

2.4 DSC測定

Perkin-Elmer社製DSC-1B型と2型を使用した。特に断わらない限り、昇温速度10 K min⁻¹、試料量4.0 mg、感度4 mcal s⁻¹ フルスケール(1 cal_{th} = 4.184 J)で測定した。雰囲気は30 cm³ min⁻¹の乾燥窒素気流を用いた。装置の温度校正には付置の4種の標準金属(In, Sn, Pb, Zn)を用いた。また融解熱はInの融解熱(6.80 cal_{th} g⁻¹)を基準とした面積重量法で行なった。

従来法とz-e-p法の測定用の試料は長さ約3mmに切断した。定長拘束法の場合は、重さ4.0mgに相当する長さの試料の両端に細い針金を接続し、先ず試料部分をアルミニウム製の小板(長さ6.5mm, 幅2.5mm, 厚さ0.4mmで、両端に小さな穴を開けたもの)に注意深く巻きつけ、次いで針金と穴を利用して両端を固定した²³⁾。また、いずれの方法においてもサンプルパンはPerkin-Elmer社の標準品を用いた。

3. 結果と考察

3.1 z-e-p融解曲線の測定

本節ではナイロン6結晶のz-e-p融点測定手段として、アセチレンガス共存下でのγ線照射法を提案し、これを検証する。

3.1.1 5倍延伸糸¹⁷⁾

Fig. 2は試料Aを最高10Mradまで照射したのちのDSC融解曲線を示す。未照射試料はよく知られた二重ピークを呈している²⁸⁾。照射量が増すにつれて、融解温度域は低温に移行し、5Mradで最低を示したのち反転して高温へ向かう。一方、Fig. 3は真空中で、Fig. 2の場合と同量の照射を行なった試料Aについての結果である。融解形状、温度域とも未照射試料とほとんど同じである。

90℃のm-クレゾールで4時間抽出した時の重量変化から求めたゲル分率は、アセチレンガス中照射では3

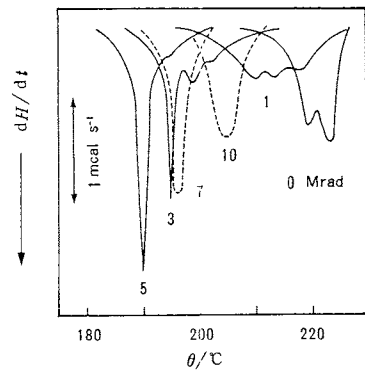


Fig. 2 Melting curves of 5.0 × drawn nylon 6 yarn (Sample A) irradiated with γ-rays in acetylene gas.

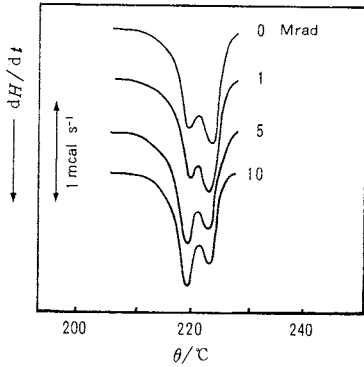


Fig. 3 Melting curves of Sample A irradiated with γ -rays in vacuum. (Successive curves are shifted along ordinate.)

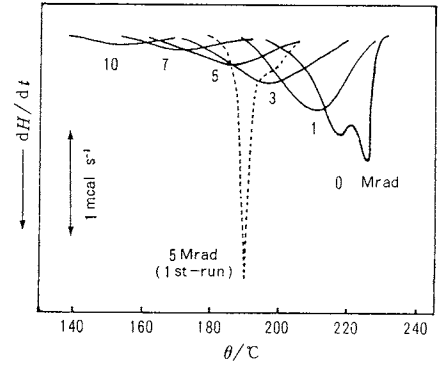


Fig. 5 The 2nd-run melting curves of Sample A irradiated with γ -rays in acetylene gas. The 1st-run melting curve of 5 Mrad sample is reproduced from Fig. 1 for comparison.

Mrad すでに 100% に達したのに対して、真空中照射では 10 Mrad 時でもほぼ 0% であった。

また、Fig. 2, 3 の試料について動的粘弾性測定を行なった結果によると¹⁷⁾、ガス中照射では照射量とともに主分散のピーク温度が高温に移行しつつ強度は弱くなり、また動的弾性率は順次大きくなる。一方、真空中照射試料では全く変化が認められなかった。

Fig. 2 の曲線から求めた試料 1 g あたりの融解熱を Fig. 4 の Δ 印で示す。融解熱は融解温度域が最低になる 5 Mrad までは減少しつつづけるが、その後は一定値に留まっている。一般に準結晶性の試料の融解熱は、結晶化度と比例関係にあるとされているので、上記の傾向は再組織化の抑制や、照射による結晶の損傷の否定に関しての一つの証拠となるものである。これらについては後に議論する。

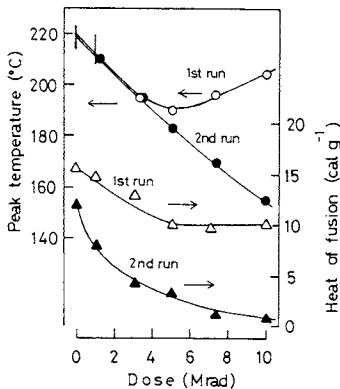


Fig. 4 Comparison of the peak temperature and heat of fusion of 1st-runs (Fig. 1) and those of 2nd-runs (Fig. 5) of Sample A irradiated with γ -rays in acetylene gas.

Fig. 5 は、Fig. 2 の融解曲線 (1st-run) を測定後の試料についての再昇温曲線 (2nd-run) である。溶融は 250°C 5 分間、降温速度は 10 K min⁻¹ であった。また、その融解ピーク温度と融解熱を、1st-run についての結果とともに Fig. 4 に示す。これによると 2nd-run では融点、融解熱とも照射量が増すにつれて単調に低下しており、融解形状ともども 1st-run とは非常に異なった挙動を呈している。しかし 2nd-run の結果は、橋かけ点が融体からの結晶化を妨げるというよく知られた事実²⁶⁾ に沿ったものであり、むしろ 1st-run の結果の方を特異的と見なすべきであろう。換言すれば、Fig. 2 の結果は延伸によって形成された組織構造に固有のものであり、その z-e-p 融解挙動を測定しようとする目的に一応かかっているといえる。

以上のことを総合すると Fig. 2 の結果は次のように解釈される。試料の非晶域に拡散したアセチレン分子が γ 線照射によってナイロンの分子鎖と反応して橋かけ点を形成し、これが非晶鎖の運動を拘束する。その結果、原結晶の昇温途中の再組織化が抑制されて、融解温度域や融点が低下する。しかし一方では、橋かけの導入によって融解エントロピーが減少するので、融点が上昇する現象も加わる²⁶⁾。Fig. 2 の各融解曲線はこの 2 つの要因が重なった結果得られたものであり、したがって融解領域が最低になる 5 Mrad 照射試料が最も z-e-p 融解に近いものと考えられる。この時の融点上昇の程度は直接は知ることが出来ないが、次の理由によりあっても非常に小さいものと見なし得る。すなわち Fig. 4 に示したように、再組織化が完全に抑制されはじめる (融解熱が一定値をとりはじめる) 照射量と、融点が最低値をとる照射量がほぼ一致している (約 5 Mrad) ことから、この時点での融解エントロピーの減少はほとんど

ど無視できる程度に小さいはずである。そこで今後は、他の試料についても照射水準を種々に変えて得た融解曲線群の中で、融点が最低のものを未照射試料の z-e-p 曲線と見なすことにする。この選択基準はのちに行なう検証によって妥当なものであることが示される。

ここで、試料Aの5 Mrad照射試料の融解曲線を未照射試料の曲線と比較しながら再観察しておく。()内は後者についての記述。ピークは単一(二重)で鋭く(幅広く)、ピーク温度は190℃(219℃と224℃)、半値幅は2℃(9℃)、融解温度域は約180℃~約200℃(約200℃~約228℃)、融解熱は10.1 cal_{th}g⁻¹(16.5 cal_{th}g⁻¹)である。とくに、ピーク形状が鋭いことと融解温度域が未照射試料と全く重なっていないことは注目し値する。この2つの特徴は、荒川ら^{9,10})が延伸後強固に熱処理を施した試料に対してメトキシメチル処理法によって得ている結果に概略似通っているが、すでにのべた理由によってこの方法は本報の試料に対しては適用不可能と考えられる。

3.1.2 未延伸糸及び未延伸熱処理糸¹⁷⁾

試料Aの出発試料の未延伸糸とその180℃1分間熱処理試料について、上と同様の測定を行なった。その結果をFig.6に示す。未延伸糸については全ての融解曲線が、熱処理糸についてはz-e-p融解曲線のみが示されている。z-e-p融解に必要な照射量は前者で10 Mrad、後者で5 Mradであった。この値の差は結晶化度の相違によるものと考えられる。なお、図示されていないが、熱処理糸の従来法による融解曲線は未延伸糸のそれにほとんど同じであった。

Fig.7は両試料の融解熱の照射量依存性を示す。比較のため試料Aについての結果もFig.4から転載されている。矢印を付したプロットはz-e-p融解のものである。

以上の結果によると、未延伸糸のz-e-p融解曲線は

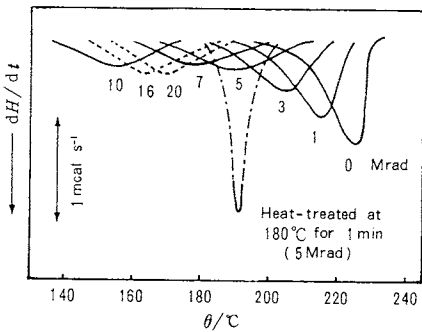


Fig. 6 Melting curves of undrawn nylon 6 yarn irradiated with γ -rays in acetylene gas. Only the melting curve with the lowest peak temperature is shown for the heat-treated sample.

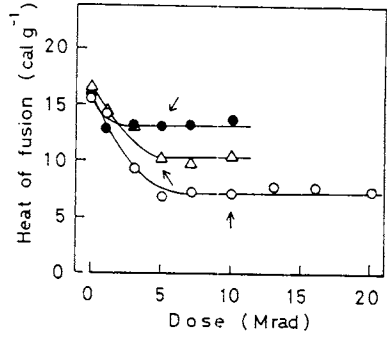


Fig. 7 Effect of irradiation dose in acetylene gas on the heat of fusion of nylon 6 yarns: (Δ) 5.0x drawn yarn; (\circ) undrawn yarn; (\bullet) heat-treated (180°C, 1 min) undrawn yarn. Arrows indicate the heat of fusion of the sample with the lowest melting temperature.

155℃を中心に幅広く分布しており、融解熱は7 cal_{th}g⁻¹にすぎない。ここで後の議論のために、この小さな値が少なくとも20 Mradまで維持されている事実注目しておく。次に、熱処理試料の融解は、熱処理温度に等しい180℃付近から始まり190℃でピークとなる。処理前に比べて形状が鋭く、融解熱も13 cal g⁻¹に増す。これらの結果は、熱処理によって結晶化が進み、かつ完全性の分布も揃ってくることを意味しており、いずれも期待どおりの結果になっている。

3.1.3 検証1 — 照射による結晶の損傷¹⁷⁾ —

真空中で数十~数百Mradの γ 線を照射されたナイロン6は、せいぜい10℃程度の融点低下しか示さないと報告されている^{27,28)}。これが結晶の損傷によるものか、橋かけによる再組織化の阻止によるものかは明らかでないが、いずれにしろナイロン6の結晶は本来 γ 線に対して安定であることを意味するものである。事実、Fig.3において、少なくとも10 Mradまでは融点は全く変化していない。したがって、Fig.2で示された融点変化は全てアセチレンによる非晶域の橋かけに帰すことができる。しかもその増感作用のために最適照射量は数Mradから10 Mradで済む。因みに、Bairらの方法^{7,8)}がポリエチレンに対して必要とする照射量は数十~数百Mradにまで及んでいる。

上では結晶の損傷を間接的に否定したにすぎないので、さらに積極的に調査するためにFig.2.3で用いた試料を广角および小角X線回折測定に供した。その結果によると¹⁷⁾、観測された回折像の変化は全て非晶域に拡散して固定されたアセチレン分子の寄与で説明され、結晶域自体の変化は見い出されていない。

また Fig. 7 によると、照射により低下した融解熱はある水準で一定値に留まっている。とくに結晶の不完全性が著しい未延伸糸でも 20 Mrad まで一定値を保っている事実は、結晶の損傷に対する懸念を十分否定している。さらに Fig. 6 で、180℃ 熱処理試料の融解開始温度が 180℃ 以下には低下していない結果も、結晶の損傷を否定するもう一つの証拠になり得るものである。

3.1.4 検証 2 — 融解曲線の昇温速度依存性 —

高分子結晶の融解挙動が昇温速度依存性を示すことはよく知られている²⁹⁾。定性的には、再組織化の道筋が昇温速度によって変わるためと説明されている。換言すれば、再組織化を禁じた試料であれば、その融解曲線は昇温速度依存性を示さないはずである。そこで、試料 A の 5 Mrad 照射物の融解曲線を昇温速度を変えて測定し、その結果を未照射試料と比較してみることにする。用いた昇温速度は 2.5, 10, 40 K min⁻¹、試料量は全ての場合において 4.0 mg とした。そして、感度が昇温速度に比例するという DSC 装置の性質を回避するために、昇温速度変化に見合った分だけ DSC の出力レンジを変えて、見かけ上の感度を一定に保つようにした(具体的な数字の組み合わせは Fig. 8 (a) の説明文参照)。この感度調整を試料量を変更することによって行なわなかったのは、ナイロン 6 に限らず一般に、従来法の融解曲線は単に試料量を変えただけでも変化するというよく知られた現象を排除して、昇温速度だけの影響を見ようとしたためである。なお、温度の校正は前述の標準金属を用いて各昇温速度毎に行なったが、高分子物質の熱伝導の悪さが原因して、速度が速い場合は十分に校正されていない可能性がある。しかしここでの測定目的は、未照射試料と照射試料の融解曲線(とくに形状)の昇温速度依存性の大きな比較にあるので、温度補正の不完全さはあってもさして問題にならないものと考えられる。

Fig. 8 (a) は未照射試料についての結果である。予想どおり二重ピークの形状、温度位置とも昇温速度の影響を強く受けていることがわかる。これらの結果は、主として原結晶の再組織化挙動が変化したことによるものと解釈されるが、この説明は 3.2 節で行なわれる二重ピークの出現機構の定量的解析によって、より確固たるものとなるであろう。

一方、Fig. 8 (b) は照射試料についての結果である。いずれの昇温速度でも 190℃ 付近に単一ピークのままで留まっており、再組織化は完全に抑えられていることが明らかである。40 K min⁻¹ の場合の数度の温度上昇は加熱遅れを補正しきれなかったことによるもの、またピークの矮小化は分解能の低下によるものと考えられる。そしてこれらのことがここでの議論では本質的なもので

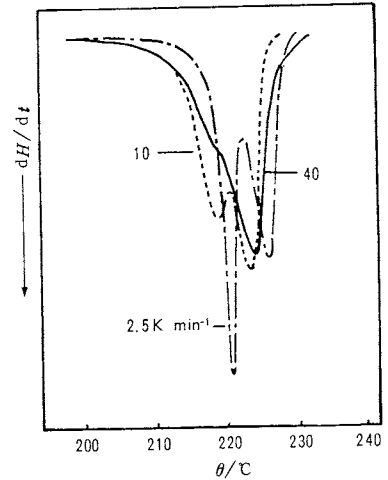


Fig. 8-a Change in melting curve of unirradiated Sample A with heating rate. The heating rate (K min⁻¹) and sensitivity (mcal_{tn} s⁻¹ per full scale) of DSC measurements were as follows: (2.5, 1); (10, 4); (40, 16). The mass of sample was 4.0 mg for the three cases.

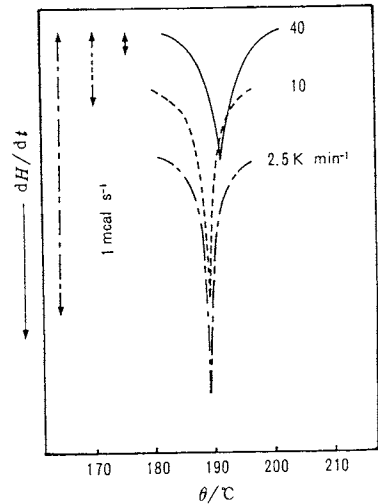


Fig. 8-b Change in melting curve of Sample A irradiated at the optimum dose (5 Mrad) with heating rate. DSC conditions were the same as in Fig. 8-a. (Successive curves are shifted along ordinate.)

ないことは先にのべたとおりである。

なお、ここで用いた未照射試料の再組織化を防ぐために必要とされる昇温速度は、シリコン油浴を用いた熱処理実験により 5000℃/min 程度と推定されている²²⁾。

3.1.5 検証3 — 熱収縮率曲線との対応^{19,22)} —

前項および前々項の記述は z-e-p 融解にとって消極的な検証にしかっていない。そこで本項と次項とで、積極的な検証を行なうことにする。さらにもう一つの重要な検証は 3.2 節で行なう。

Fig. 9 は試料 A の熱収縮率曲線を 2.2 節に記載した方法にしたがって測定した結果である。まず、DSC 測定と同じ条件の、室温から無緊張下^{*4}で 10 K min^{-1} の速度で加熱した時の結果に注目する。5 Mrad 照射試料では、 190°C で急激に収縮し、 200°C では原長の 6 割も縮む。一方、未照射試料の場合は、この大収縮の開始は 210°C に移行する。これらの結果と Fig. 2 の相当する融解曲線との対比から、配向試料の大規模な熱収縮と結晶の融解とが良い対応関係にあることが明らかである。この関係の存在は前者を後者の証拠として採用可能であることを示唆している。

ここで、後の説明に便利のように、Mandelkern ら¹²⁾ がポリエチレン単結晶の熱処理の研究において導入した“臨界熱処理温度 (T^*)”なる概念を今の系にあてはめておくと、未照射および 5 Mrad 照射試料の 10 K min^{-1} 昇温の場合の T^* は、それぞれ、 210°C および 190°C となる。

次に、急速昇温時の結果に注目する。この時の推定昇温速度は 5000 K min^{-1} 以上²²⁾、熱処理時間は 10 秒であ

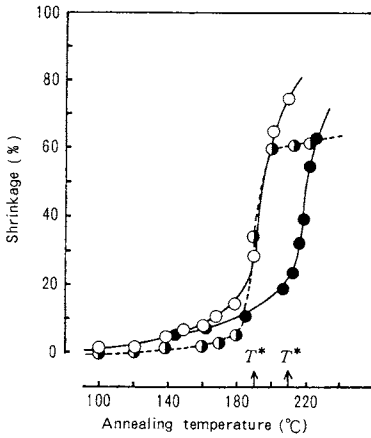


Fig. 9 Thermal shrinkage curves measured under the following conditions: (○) quick heating with 0 Mrad-Sample A; (●) 10 K min^{-1} heating with 0 Mrad-Sample A; (◐) 10 K min^{-1} heating with 5 Mrad-Sample A. T^* indicates the critical annealing temperature.

*4 DSC用の試料は常法にしたがって約3mmの長さ
に切断されているので、測定中は自由に収縮する
ことができる。

った。未照射試料の収縮率曲線は、先の 5 Mrad 試料の 10 K min^{-1} 昇温時の結果にはほぼ一致している。とくに T^* は完全に一致する。また図示されていないが、5 Mrad 試料の曲線はその 10 K min^{-1} 昇温のそれに完全に一致した。これらから次の重要な結論を得る：未照射試料の結晶は、急速加熱の場合には再組織化せず z-e-p 的に融解する；また、5 Mrad 糸の結晶も z-e-p 融解を実現している。Fig. 9 を注意深く観察すると、5 Mrad 試料の低温域の収縮率が未照射試料の値より小さいことに気付く。しかし、これは橋かけによる非晶鎖の運動性の低下によるものであり、上述の結論には影響しない。

3.1.6 検証4 — 熱処理試料の融解曲線¹⁹⁾ —

Fig. 10 は前項で用いた急速昇温熱処理試料群の z-e-p 融解曲線を示す。最適照射量は 1~5 Mrad の範囲内

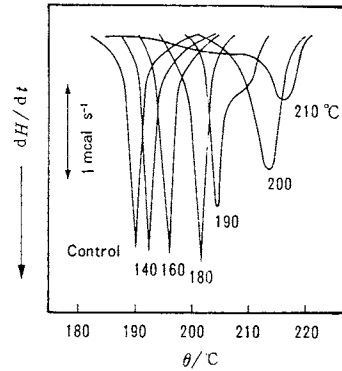


Fig. 10 Z-e-p melting curves of Sample A annealed at indicated temperatures for 10 s allowing to shrink freely. The corresponding shrinkage is shown by ○ in Fig. 9. Prior to the DSC analysis, the samples were irradiated with γ -rays in acetylene gas at each optimum dose.

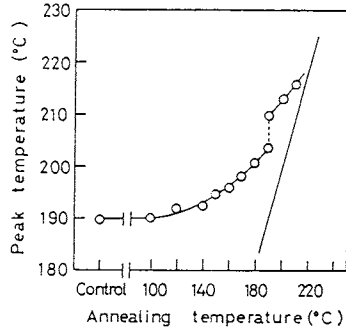


Fig. 11 Peak temperature vs. annealing temperature of the melting curves shown in Fig. 10. The solid straight line represents the relation that the peak temperature is equal to the annealing temperature.

で変化した。各曲線のピーク温度を熱処理温度に対してプロットした結果を Fig. 11 に示す。図中の直線は両温度が等しいという関係を示している。

熱処理温度が 180℃ 以下の場合、未処理試料と同じ鋭い単一ピークのままで、ピーク温度のみ処理温度とともに高くなっている。しかし 190℃ 処理になると主ピークがくずれ始め、同時に高温側に小さなピークが出現する。200℃ 処理では、ピーク形状は原形を失ない、ピーク温度は 190℃ 処理試料の高温ピークの延長上にある。210℃ 処理になるとさらにこの傾向が顕著になる一方で、210℃ 以下にブロードな吸熱ピークが発生する。このように、z-e-p 融解曲線の形状比較によっても、試料 A の急速昇温熱処理時の T^* は 190℃ となる。

上述の結果は Fig. 9 の熱収縮率曲線も参考にして次のように説明される。180℃ 以下の熱処理は原結晶の z-e-p 融点以下の処理でしかないため、原結晶は完全化するのみである。したがって、融解曲線形状は原形を保ちつつピーク温度が高くなる。また、熱収縮も小規模なものしか起き得ない。一方、190℃ 処理は z-e-p 融点での熱処理であるため、原結晶は部分融解-再結晶化する。そのため、原結晶によって発現・維持されていた分子鎖の配向がくずれて、試料は急激に収縮する。200℃ 以上の処理になると、融解-再結晶化と収縮がもっと大規模に起きる。210℃ 処理の場合に観察された低温域のブロードなピークは、原結晶の融解によって大量に供給された非晶鎖の再結晶化が 10 秒間の熱処理中には完結せずに、一部のものが冷却過程以降に持ち起されたことによるものと説明される。このようなピークの発生は、今までのべてきた熱処理機構の枠の中では極めて自然なことであるが、もし原結晶のももとの融解曲線が従来法で測定されたもの、すなわち Fig. 2 中の未照射試料の曲線と同じと仮定すると、そこでの 210℃ なる温度ではまだ融解が始まったばかりなので、この低温ピークの出現が説明できなくなる。

熱処理試料の引っ張り強度の測定結果によると、やはり 190℃ 以上の処理で大幅な強度低下が認められた¹⁹⁾。これも原結晶の(部分)融解によって繊維の高次組織が破壊されたことによるものと説明される。

このように橋かけ法による融解曲線を始めとするいくつかの熱処理結果は、試料 A の z-e-p 融点(190℃)に等しいという前提に立てば矛盾なく説明可能となる。さらに熱処理による諸性質の不連続変化が 190℃ (T^*) を中心に狭い温度範囲で生じている事実も、5 Mrad 系の融点分布が半値幅で約 2℃ という結果によく対応している。

ここで念のために、従来法で測定された熱処理試料の

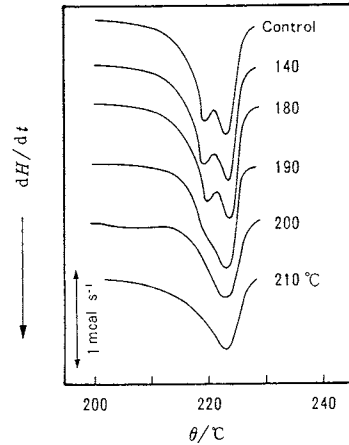


Fig. 12 Melting curves of the samples shown in Fig. 10 but obtained without γ -rays irradiation.

融解曲線にも注目しておく。Fig. 12 にその結果を示す。Fig. 10 とは挙動を全く異にしているものの、そこに示された融点分布を持った各結晶が DSC 測定中に再組織化して Fig. 12 の結果を与えたと考えて全く矛盾が生じない。すなわち、180℃ 以下で処理された試料が原試料と同じ二重ピークを呈するのは、処理によって原結晶の完全化しか起きなかったので、再組織化の道筋も同じに保存されたからである。一方、190℃ 以上の処理試料が異なった形状を示す ($T^* = 190^\circ\text{C}$) のは、原結晶の融解-再結晶化によって、その存在状態と再組織化の道筋がもとは異なった結晶が生成したためである。このように、Fig. 12 の結果は Fig. 10 から得られた知識の上に立って初めて正しい解釈が可能になる。

本項では等速昇温熱処理試料についての結果はのべなかったが、これについては次節で、z-e-p 融点測定法の検証目的以外の観点から取り挙げることにする。逆に、この方法の検証のためだけに利用された前項と本項の結果も、見方を変えれば、不完全結晶の熱処理機構や配向繊維の熱収縮機構の研究に直結していることに気付く。これらについてはすでに他所で議論されている^{19, 21, 22)}。

以上ナイロン 6 を対象として提案と検証を行ってきた著者らの z-e-p 融点測定法は、ナイロン 66 をはじめとする他の脂肪族ポリアミドにも全く同様に適用可能であることがわかっている²²⁾。

3.2 二重融解ピークの出現機構の解明

従来法で測定された高分子結晶の融解曲線がしばしば双つ山の吸熱ピークを示すことはよく知られている。その出現機構の考察は、この現象の最初の観測者である White²⁵⁾ が延伸ナイロン 66 について行なって以来、多

Table 1 Proposed origins of double melting peaks.

Reference	Material	Type of origin
White (25)	Drawn nylon 66	Disorientation and melting of oriented crystals.
Yoshimoto <i>et al.</i> (30)	Melt-crystallized annealed nylon 6	Melting of crystals of a single morphological form differing in size and/or perfectness.
Kanetsuna <i>et al.</i> (31)	Undrawn annealed poly(ethylene terephthalate) (PET)	
Yubayashi <i>et al.</i> (32)	Drawn PET	Melting of morphologically different crystals such as folded-chain lamellae and partially extended-chain crystals.
Hybart <i>et al.</i> (33)	Drawn, precipitated, and annealed nylon 66	
Bell <i>et al.</i> (34-36)	Drawn annealed nylon 66, PET, and iso-polystyrene	
Roberts (37)	Unoriented annealed PET	
Mandelkern <i>et al.</i> (38)	Polyethylene (PE) single crystals	Partial or complete melting of original crystals followed by recrystallization.
Wunderlich <i>et al.</i> (29)	Polyoxymethylene single crystals	
Bair <i>et al.</i> (7)	PE single crystals	
Ikeda (39)	Unoriented annealed PET	
Nakajima <i>et al.</i> (40)	Poly-4-methyl-pentene-1 single crystals	
Nealy <i>et al.</i> (41)	Cold- and melt-crystallized PET	
Holdsworth <i>et al.</i> (42)	Unoriented annealed PET	
Roberts (43)	Annealed PET	
Bell <i>et al.</i> (44, 45)	Annealed PET and as-drawn nylon 66	

くの研究者によって様々な試料を対象として行なわれてきた。Table 1²⁰⁾はその要約である。それによると、今までに提案されている機構は主として4つに分類される。ポリマ種や試料の作製方法が違えば二重ピークの出現機構も違うことは十分あり得ることであるが、類似の試料についての推定機構が研究者間で異なっていることから明らかなように、この問題ははまだ十分に解明されているとはいえない。

さて、Fig. 13の融解曲線AとBはそれぞれFig. 2か

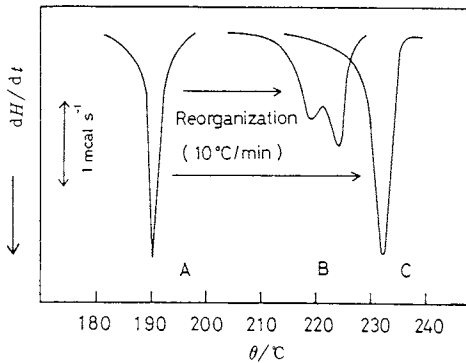


Fig. 13 Melting curves of Sample A obtained by three thermal analysis techniques: (A) z-e-p technique; (B) conventional technique; (C) constraint technique. Curves A and B were reproduced from Fig. 2.

ら最適照射試料と未照射試料の結果を抜き出したものである(曲線Cについては後に触れる)。前節の結論から直ちに、この二重吸熱ピーク(曲線B)は、もともと一重のz-e-p融点分布(曲線A)を有していた原結晶が、DSC内で再組織化した結果観測されたものである、という定性的説明を得る。そこで本節では、この再組織化の様子を先のz-e-p融点測定法を用いて時間的に追跡して、二重ピークの出現機構を定量的に解明しようとする。この試みは著者らのz-e-p法に対する5つ目の検証にもなり得るものである。

3.2.1 等速昇温中の結晶状態の変化とそれから得られる計算DSC曲線²⁰⁾

従来法で昇温過程にある試料Aの再組織化挙動を知るために以下の方法をとった：未照射の試料Aを室温のシリコン油浴に無緊張状態で浸漬して、油浴全体をDSC測定と同じ昇温速度の10K min⁻¹で加熱する；途中の温度で試料を逐次取り出して急冷し、その時の内部構造を凍結する；この試料の熱収縮率を(2)式によって求めたのち、アセチレンガス中でγ線照射してz-e-p融解曲線を得る。

以上の手順によって得られた結果をFig. 14に示す。図中の数字は油浴からの取り出し温度(T_{an})であり、破曲線はFig. 13の曲線Bを移したものである。また、熱収縮率曲線はすでにFig. 9に●印で示した。Fig. 14の曲線群は原結晶の再組織化の様子を克明に表わしている

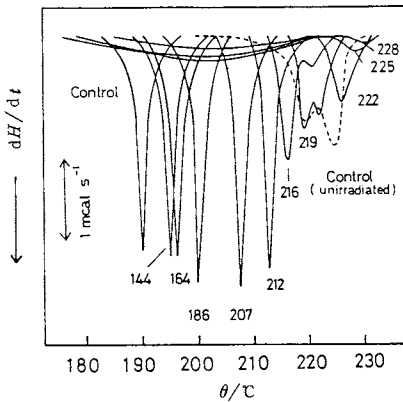


Fig. 14 Z-e-p melting curves of non-isothermally annealed Sample A. The maximum annealing temperature T_{an} is indicated. The dashed curve is a reproduction of Curve B in Fig. 13.

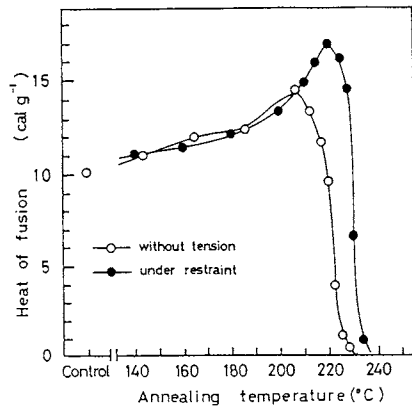


Fig. 15 Plots of heat of fusion vs. T_{an} .

はずであるが、その内容は次項で解析することにして、ここでは各曲線の融解熱のみに注目する。

Fig. 14 の各曲線の面積から求まる融解熱は、従来法の DSC 測定で昇温中の未照射試料 A が T_{an} に等しい温度に達した時に、試料中に存在していた結晶の量に相当している。この融解熱の T_{an} に対するプロットを Fig. 15 に○印で示す。ただし Fig. 14 において、 T_{an} が 222°C 以上の試料が有している低温側のブロードな吸熱ピークは積分から除外されている。その温度位置が T_{an} より低いことから、このピークは既存結晶の融解によって大量に生じた非晶鎖が冷却以降の過程で、再結晶化したために出現したもの、と判断されたからである。この判断が妥当なものであることは後に明らかにされる。

さて、DSC 測定においては、試料の単位時間 (s) あたりの吸発熱速度 dH/dt が時間 t の関数として記録さ

れるので^{46, 47)}、Fig. 15 の○印をつないだ曲線を t で微分したものは、Fig. 13 の曲線 B すなわち試料 A の従来法の DSC 曲線を与えるはずである。この微分は (3) 式で表わされる DSC の基本式⁴⁷⁾ に基づいて行なわれる：

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \times \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

ここで T は温度、したがって dT/dt は昇温速度である。曲線 B は $10 \text{ K min}^{-1} = 0.167 \text{ K s}^{-1}$ 、試料量 4.0 mg で測定されていることを考慮すると、(3) 式から (4) 式を得る：

$$\frac{dH}{dt} = - \frac{\Delta H_{f,i+1}^{ac} - \Delta H_{f,i}^{ac}}{T_{an,i+1} - T_{an,i}} \times 0.167 \times 4 \quad (\text{mcal}_{th} \text{ s}^{-1}) \quad (4)$$

ここで、 $T_{an,i+1}$ と $T_{an,i}$ は Fig. 14, 15 における隣り合った T_{an} を、 $\Delta H_{f,i+1}^{ac}$ と $\Delta H_{f,i}^{ac}$ はそれらの融解熱を意味している。(4) 式にしたがって計算した結果を Fig. 16 にブロックダイアグラム形式で示す。図中の破曲線は実測曲線 B である。両者は温度位置、ピーク高さともよく一致している。ただ計算図が期待された二重ピークではなく一重ピークしか与えていないのは、実験的に狭くし得る T_{an} の間隔が 3°C までであったことに由来するものであり、本項及び次項での考察には何ら影響しない。

3.2.2 等速昇温中の再組織化挙動の解析²⁰⁾

前項では試料 A の原結晶の再組織化挙動を融解熱量の変化を通して調べただけであったが、本項ではその内容に立ち入ることとする。

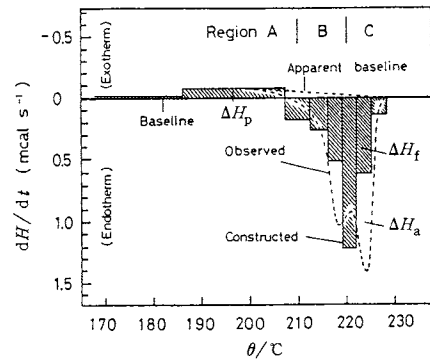


Fig. 16 DSC diagram constructed for the melting of unirradiated Sample A. The dashed curve is a reproduction of Curve B in Fig. 13. ΔH_p , ΔH_f , and ΔH_a indicate the heat of exothermic reorganization of the original crystals in Sample A, the heat of fusion of the reorganized crystals, and the heat of fusion (16.5 cal g^{-1}) obtained by treating the observed DSC curve in a conventional way, respectively. Refer to the text for explanation of regions A, B and C.

Fig. 14において、 T_{an} が216と219℃の試料は二重吸熱ピークを呈している。これらの試料の結晶型は α 型であることから²¹⁾、この二重ピークは完全度の違った2つの結晶の存在を意味している。そこで、Fig. 14, 15の結果は次の2種の結晶成分に分けて解釈することができる：(1)原試料に存在し、 $T_{an} \approx 210$ ℃まで成長をつづけた後に融解し始め、222℃までに消滅してしまう結晶(以後、結晶Iと呼称する)；(2) $T_{an} \approx 216$ ℃で新たに発生し、228℃までに存在しつづける結晶(同、結晶II)。ここでは詳しい考察もせず各結晶を定義づけたが、その妥当性は後の説明の中で明らかにされる。

Fig. 17は各成分のピーク温度 T_m^I (○)と T_m^{II} (●)の T_{an} に対するプロットである。図中の破直線は $T_m = T_{an}$ なる関係を表わしている。Fig. 18は融解熱 ΔH_f^I と ΔH_f^{II} の T_{an} に対するプロットである。先の二重ピークの場合は、ピーク分離を行なって各々の ΔH_f を求めた。Fig. 19はFig. 18を(4)式にしたがって微分した結果である。それによると、結晶Iはもともとの融点(190℃)よりはるかに低温から発熱的に再組織化したのち約210℃で融解しはじめ、216~219℃の間で最も激しく融解し、約222℃で融け終る。一方、約210℃で結晶IIの生成が始まり、216~219℃でそれが顕著になる。そして220℃あたりで融解に転じて、約228℃で融解が完了する。

上記の結果によると、 T_{an} の全領域すなわち試料Aの従来法でのDSC測定温度スキャン領域は次の3つに分割される：結晶Iの発熱的再組織化が生じる210℃以下のA領域；結晶Iの融解と結晶IIの生成が同時に進行する210~220℃のB領域；結晶IIが融解する220℃以上のC領域。以下では、各領域で起きている内容を、Fig. 13~19及びFig. 9の中の10 K min⁻¹昇温の結果(●印)に基づいて考察する。

A領域では原結晶の完全化が生じている。その根拠としては、原結晶の融解形状を保ちつつ T_m^I 及び ΔH_f^I が単調に増加していること、 T_m^I は T_{an} より常に高い位置にあること、熱収縮が緩慢であること、などが挙げられる。

B領域では、先ずこの完全化結晶(結晶I)の低融点部分から融解が始まり、約220℃で全てが融解し終わる。一方、途中から再結晶化が生じて、より完全度の高い結晶IIが出現する。これらのことはFig. 19から自明であるが、さらに次の観察内容によって確実なものとなる。 T_{an} が T_m^I に追い付き、その後は両者が一致しつづけていて、結晶Iの部分融解の進行を示唆している。事実、Fig. 14, 18において、結晶Iのピークが次第に小さくなってゆくと同時に、高温側に新たなピーク(結晶II)が出現し、成長してゆく。この再結晶化は、結晶Iの部分融解によって結晶化し得る非晶鎖が供給されたことと、

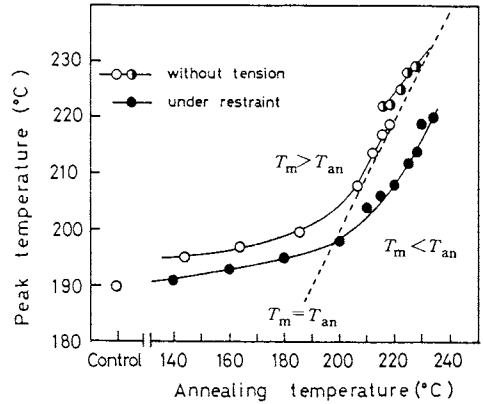


Fig. 17 Plots of T_m vs. T_{an} : (○, ●) Crystal I; (●) Crystal II. Dashed straight line represents the relation that T_m is equal to T_{an} .

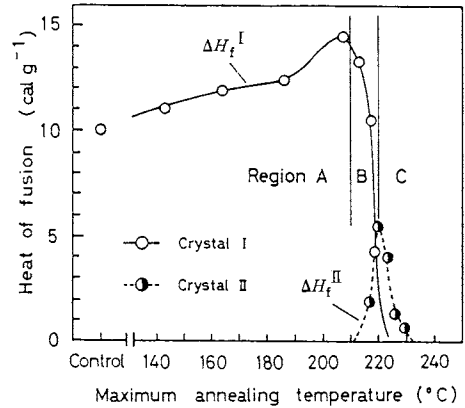


Fig. 18 Plots of heat of fusion (ΔH_f^I , ΔH_f^{II}) vs. T_{an} .

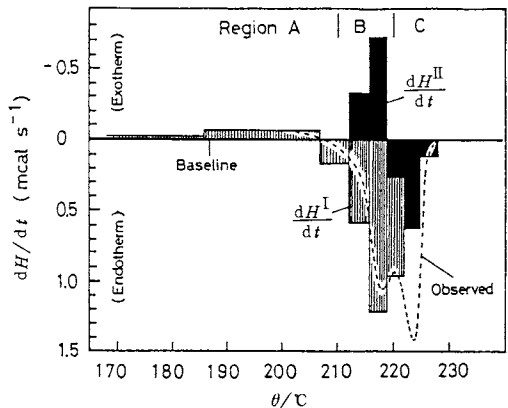


Fig. 19 DSC diagrams constructed for crystals I and II. Observed curve is a reproduction of Curve B in Fig. 13. For explanation of regions A, B and C, refer to the text.

その時点での過冷度($T_m^0 - T_{an}$)が適度に大きかったことで可能になったものと考えられる。しかし、 ΔH_f は210℃から減少し始めていることから(Fig. 15)、この再結晶化は結晶Ⅰの減少を補いきれていないことがわかる。事実、Fig. 13の中の実測曲線Bは210℃付近から吸熱に向っている。したがって、3.1.3項におけるFig. 9の説明では、未照射試料の210℃付近での急激な熱収縮は、単に“結晶の融解”によるものと表現されていたが、正確には“完全化結晶の部分融解”によるものと言い改める必要がある。また、結晶ⅠはB領域で完全に消滅していることから、この領域における再組織化を、Table 1におけるように単に“部分融解-再結晶化”と表現することも不正確であることがわかる。

C領域では、再結晶化結晶Ⅱが融解する。これは次のような事実に基づく：Fig. 14, 18で、結晶Ⅱのピークは次第に小さくなり、230℃付近で0となる；Fig. 17で、最初は T_{an} より数度は高かった T_m^{II} が次第に T_{an} に接近し、やはり230℃付近で一致してしまう。実際、結晶Ⅱの消滅温度は曲線Bの終了温度にはほぼ一致している。また、Fig. 14において、C領域で取り出された試料が低温域に幅広い融解ピークを有していることも、上述の観察結果の上に立てば、ごく当然の結果として理解されよう。

Fig. 19の dH^I/dt と dH^{II}/dt の和は厳密にFig. 16のブロックダイヤグラムを与えることから、従来法で測定された試料AのDSC融解曲線の二重ピークは、昇温中に連続して起きた3つの過程—原結晶の完全化、完全化結晶の融解とそれに併行して生じた再結晶化、再結晶化結晶の融解—に伴う熱の出入りの合わさった結果として観測されたものにすぎない、と結論される。そして同時に、この二重ピークの定量的説明の成功は、著者らの提案するz-e-p融点測定法を検証する役割りも果していることを指摘しておきたい。

なお、Fig. 14~19に関する具体的数字は引用文献²⁰⁾のTable IIに記載されている。また本節では、10 K min⁻¹なる昇温速度で測定された二重ピークを対象としたが、他の昇温速度での結果(Fig. 8(a))に対しても上記の結論が適用できることは疑いない。

3.3 定長拘束下での融解挙動

すでに示したFig. 9と13は、全く独立した測定で得られたものであるが、DSCにセットされた未照射および照射試料は、昇温過程でそれぞれFig. 9の○印と●印で表わされた形に収縮したであろうことはすでにのべたとおりである*4。そしてその結果として、結晶の融解と試料の大規模な熱収縮との間に良い対応関係の存在することが見い出されたものであった。一方、著者らは別

報²¹⁾において、試料Aのシリコン油浴中での熱処理に及ぼす影響を調べ、定長熱処理時に発生する熱収縮応力が原結晶のz-e-p融点を190℃から215℃へ上昇させること、そしてこの融点上昇はClausius-Clapeyron型の式で説明できること、などを明らかにした。そこで本節ではこれらの結果をさらに推し進めて、DSC測定中に試料が収縮できないようにした時に得られる融解曲線について議論することにする。

既に要約されているように²³⁾、延伸配向試料の定長拘束状態での融解曲線の測定は従来いくつか試みられているが、データ及び解釈とも非常にまちまちである。これは主として、定長拘束下でのDSC測定の難しさと、得られた融解曲線の内容把握が不十分であることに起因しているものと考えられる²³⁾。最近のポリエチレンの高弾性率化を説明するために行なわれた測定結果^{48~50)}を加えても事情は変わらない。しかし、我々は後者の問題には前節と同様の実験を行なうことによって対処できるものと判断した。また、前者の問題については、融解終了まで試料の拘束を確実にこなえるようにサンプリング方法を工夫して、測定精度を±0.2 K以内に高めることによって対処した²³⁾。

3.3.1 融解曲線の出現機構²³⁾

Fig. 13の中の曲線Cが未照射試料Aの定長拘束法による結果である。従来法の二重ピークが単一ピークに変化し、ピーク温度は前者の高温ピークより7.7℃上昇して231.7℃となる。この融点上昇は13倍に延伸されたポリエチレンに対して報告されている3℃なる値⁵¹⁾よりはるかに大きい。また、見かけの融解熱は従来法の16.5 cal_{th} g⁻¹から17.8 cal_{th} g⁻¹へと増大している(1 cal_{th} = 4.184 J)。熱収縮の禁止が原結晶の再組織化の内容にまで影響を及ぼしたことが明らかである。そこで以下では、前節と同様の手法で原結晶の再組織化挙動を追跡して、曲線Cの出現機構の定量的解明を行なう。

DSC内での昇温のモデル化として、未照射試料Aを金属の枠(複数)に所定の方法²¹⁾で巻きつけ、これをシリコン油浴中で10 K min⁻¹の速度で昇温してゆき、所定の温度になった時点で次々に取り出してz-e-p法による融点測定に供した。

Fig. 20はそのようにして得られた融解曲線群であり、Fig. 14と対比されるべきものである。図中の数字は取り出し温度 T_{an} を、破曲線はFig. 13の曲線Cの転載である。各曲線から求めた融解熱をFig. 15に、またピーク温度をFig. 17に、いずれも●印で示す。その際、Fig. 20の低温域のブロードなピークは前節と同様の理由で除外した。

上掲の3つの図から、再組織化に関して次の4つの知

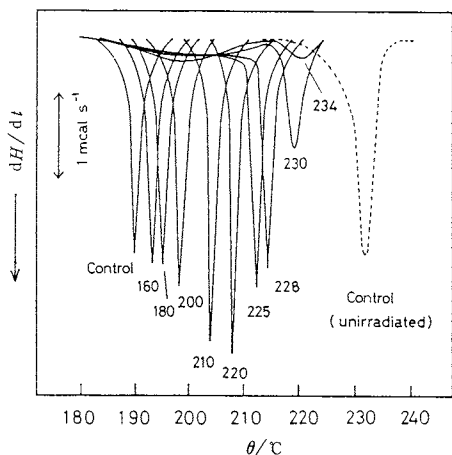


Fig. 20 Z-e-p melting curves of nonisothermally and under-constraint annealed Sample A. The maximum annealing temperature is indicated. The dashed curve is a reproduction of Curve C in Fig. 13.

見を得る。(1) 220°C以下の T_{an} では原結晶は完全化するのみである。これは前節のA領域と同じである。(2) T_{an} が220°Cを越えると完全化結晶の融解が始まり、 T_{an} が高くなるにつれてそれが進行する。これはピークの高さと面積が減少し、同時に T_{an} より低い温度域に完全度の低い結晶が現われるという観察に基づいている。部分融解しながらも残っている結晶がなおも高融点化しつづけているのは前節の結晶I、IIの挙動と同様である*⁵。そして完全化結晶すなわち前節の結晶IIに相当する結晶は約235°Cで消滅する。この温度は曲線Cの融解終了点に一致している。(3) 再結晶化結晶すなわち前節の結晶IIが認められない。これは完全化結晶の融解開始が前節より10°C高温になった結果、過冷却度がそれだけ小さくなって結晶化速度が低下したためと考えられる(実際後述するように、長時間保持すれば再結晶化が可能となる)。(4) 同一の T_{an} で比較したピーク温度は常に前節の値より低い。これは、延伸物の熱処理は張力(熱収縮応力)が存在すると効きにくくなるという一般的な傾向²¹⁾と一致している。またFig.17において、 $T_m < T_{an}$ なる領域にも結晶が存在できるのは、熱処理中は定長拘束効果によって融点が T_{an} より高くなっているためと説明される。

前節と同様に、Fig.15の●印の曲線を(4)式にしたがって微分し、その結果をFig.21に示す。計算結果は、温度位置、高さとも実測曲線によく一致している。したがって、定長拘束下の融解曲線は、原結晶の完全化とそ

*⁵ 前節では注目しなかったこの部分融解と完全化の同時進行も、高分子結晶の特徴の一つと考えられる。

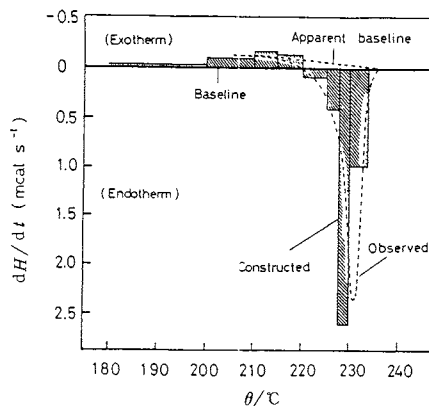


Fig. 21 Constructed DSC diagram for the melting of unirradiated, constrained Sample A. Observed curve is a reproduction of Curve C in Fig. 13.

れに続く完全化結晶の単調融解の結果として観測されたものと結論される。後者の過程が再結晶化を伴っていないことが従来法との大きな相違点であり、これが二重ピークではなく一重ピークの出現する原因と考えられる。

なお、Fig.21に関係する数値は引用文献²³⁾のTable 1に記載されている。

3.3.2 融解挙動の延伸条件依存性²³⁾

延伸温度と延伸倍率を種々に変えて得た試料群Bの融解曲線を、定長拘束法をはじめとする3つの方法で測定して、拘束法の特徴に関する理解を深めることにする。

Fig.22~24は55°Cで延伸された試料を、それぞれz-e-p法(図ではA法と表示)、従来法(同B法)および定長拘束法(同C法)で測定した結果である。また、Fig.25は全試料の主融解ピーク温度を延伸倍率に対してプロットしたものである。各数値は試料密度とともに引用文献²³⁾のTable IIに示されている。Fig.25によると、z-e-p法の融点は延伸倍率より延伸温度に強く依存している。ただし、Fig.22が示すように、ピーク高さは倍率が増すとともに顕著に高くなっている。従来法の融点は両因子にはほとんど影響されずに、二重ピーク性のみが倍率とともに明瞭になってゆく。一方、定長拘束法の融点はz-e-p法融点には関係なく延伸倍率のみに依存し、100%の延伸比に対して3.2°Cの傾きで直線的に上昇する。これらの結果から、z-e-p法と従来法の融点差が再組織化の規模の大きさを表わしているのに対して、従来法と定長拘束法との融点差は分子配向の程度を表わしていることがわかる。

ここで、Fig.25の結果とFig.1の模式図との関係について触れておく。Fig.25に示されているz-e-p法の各融点は、Fig.1の○印で示された融点の実例と見ると

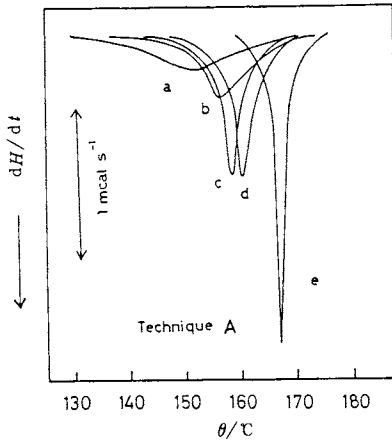


Fig. 22 Z-e-p melting curves of Samples B drawn at 55°C: (a) undrawn; (b) 2.5x; (c) 3.0x; (d) 4.0x; (e) 5.0x. (Hereafter this melting technique is referred to as technique A.)

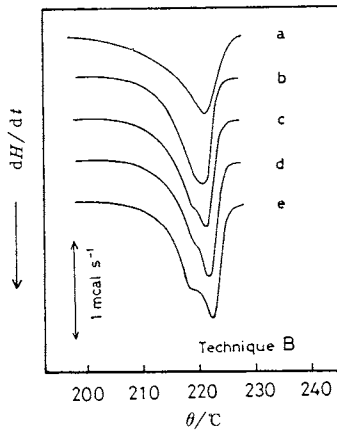


Fig. 23 Melting curves of Samples B analyzed with a conventional DSC technique (technique B). Key is the same as in Fig. 22.

とができる。また、従来法の融点はFig.1では△印で表わされている。これらの対応については説明を要しないであろう。一方、定長拘束法で観測された融点は●印で表わされている。これは、同法においても再組織化が生じていることと、融点上昇の程度が延伸倍率(一種のひずみ)に依存しているという二つの観測事実に基づいている。

3.3.3 融解挙動の熱処理依存性²⁸⁾

よく知られているように、延伸試料を無緊張状態で熱処理すると熱収縮して配向が緩和し、定長処理ではそれが起きない。本項ではこれらのことと定長拘束法融点との関係についてのべる。さらに、原結晶が部分融解する

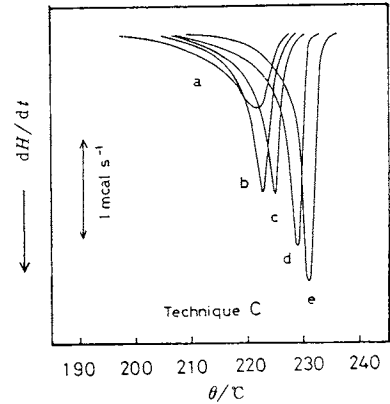


Fig. 24 Melting curves of Samples B analyzed with constraint technique (technique C). Key is the same as in Fig. 22.

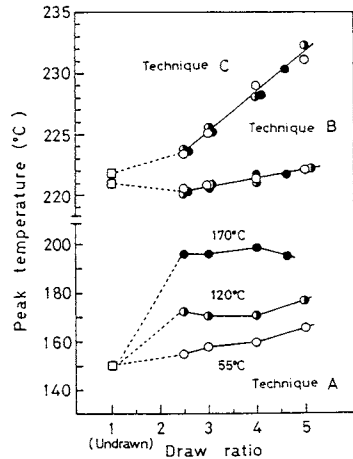


Fig. 25 Plots of the melting peak temperatures of Samples B vs. draw ratio. Draw temperatures and thermal analysis techniques used are indicated. Note the change in scale of the ordinate.

ような高温で定長熱処理した試料についても検討対象とする。

Fig. 26は、試料Aを無緊張及び定長状態で10秒間シリコン油浴/急速加熱方式で熱処理したのち、その融点をz-e-p法と定長拘束法とで測定した結果である。無緊張処理のz-e-p融点はFig.11からの、熱収縮率はFig.9からの引用である。

z-e-p融点はFig.17と同様に無緊張処理の方が高い。一方、拘束法の融点はこの関係が逆転する。その上、定長処理の場合は原試料の融点が保たれているのに対して、無緊張処理の場合は処理温度増(収縮率増)につれて融点が低下してゆく。これらの結果は、定長拘束法の融点が

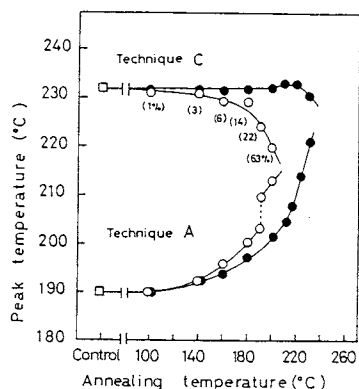


Fig. 26 Plots of the melting temperatures of isothermally annealed Sample A vs. annealing temperature: (●) annealed at constant length; (○) annealed without tension. Shrinkage on annealing is indicated in parentheses. Thermal analysis was carried out by techniques A and C.

試料の配向度に依存し結晶の完全性には無関係、という前項の結論が熱処理試料においても成立することを実証している。

ここで、230°Cの定長処理試料の融解曲線形状に注目する。Fig. 27に示すように、従来法の結果は原試料の融解温度域内に単一ピークを示しているが、定長法ではこれが2つに分離する。すなわち、もとのピークの面積が約半分減少し、高温側に別のピークが出現する。その温度位置は原試料の拘束法のそれに一致し、面積は先の減少量にほぼ見合っている。230°Cより低い温度で定長処理された試料の拘束法の融解曲線形状は、いずれも原試料にほとんど同じ単一ピークであったことも参考に

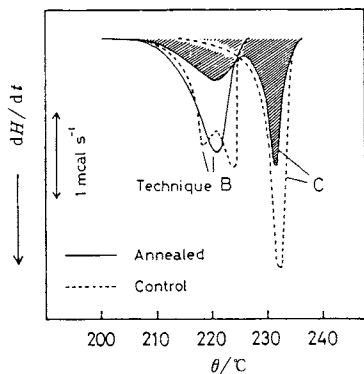


Fig. 27 Melting curves of Sample A annealed at constant length at 230°C for 10 sec. Thermal analysis was carried out by techniques B and C. Dashed curves are identical with curves B and C in Fig. 13.

すると、この高温側のピークは熱処理時に融け残ってまだ原結晶の配向を維持している結晶に、低温側のピークは原結晶の部分融解後無配向状態に再結晶化した結晶に帰属される。そして、後者の融点が熱処理温度の230°Cより低いことから、この再結晶化は熱処理後の冷却過程以降で生じたことがわかる。なお、Fig. 27では低温ピークの方はプロットされていない。

上記の帰属は、Fig. 28に示した広角X線回折写真²¹⁾が意味する内容とも一致している。すなわち、原結晶の(200)干渉は赤道線上だけにしか認められないが、熱処理試料ではこれ以外に円周上にも広がって存在しており、配向結晶と無配向結晶の混在を明瞭に示している。さらに同図からは、熱処理試料に含まれている結晶はα型のみで、γ型は存在していないことも読み取れる。このことによって、上で注目した二重ピークが結晶型の違いに起因する可能性は完全に否定される。

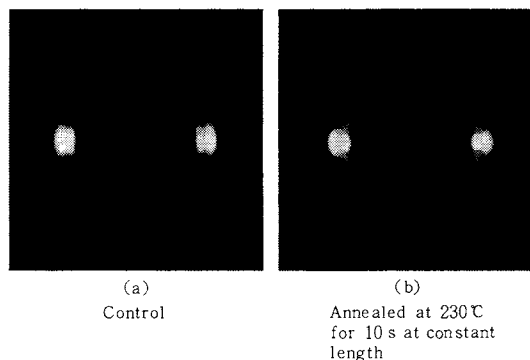


Fig. 28 Wide-angle X-ray diffraction patterns of the same samples as in Fig. 27.

最後にDSC装置を用いて行なった定長熱処理の結果についてのべる。原試料Aの定長拘束法の融点を測定する過程で、補正後の試料温度が230°Cになった時点で昇温を止めてそのまま40時間保持し、その後40 K min⁻¹の速度で室温まで冷却した。このようにして得た試料の融解曲線を新たに従来法と定長拘束法とで測定し、その結果をFig. 29に示す。ピーク1と2は両方法で位置が動かず、前者は熱処理温度(図中の矢印)より低く、後者はこれより高い。一方、最も高温のピーク3は定長拘束によってさらに高温に移行する。このような観察結果に基づけば、各ピークは次のように帰属される：ピーク3は熱処理時に融け残って原結晶の配向を維持している結晶；ピーク2は熱処理中に再結晶化した無配向結晶；ピーク1は熱処理後に再結晶化した無配向結晶。融解熱から求められたピーク3結晶の存在量は原結晶の約10分の1であり、これを結晶化度に換算すると高々4%にし

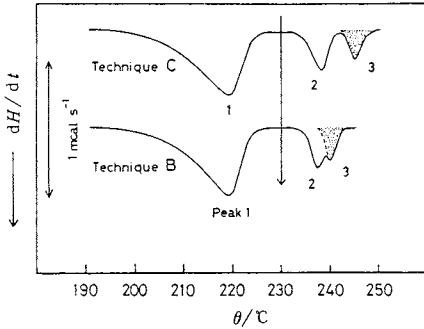


Fig. 29 Melting curves of Sample A annealed at constant length at 230°C for 40 h in DSC apparatus. Arrow indicates the annealing temperature. Thermal analysis was conducted by techniques B and C.

かならない。このような微量の結晶に対してなおも定長拘束効果が働き得る事実は、これらの結晶が非晶の海の中に独立して浮んでいるのではなく、ゴムの架橋点のように非晶鎖を縦横に連結し、それによって試料の一端から他端へ力の伝達を可能にするような網目構造の形成を示唆している。定長拘束下での融解挙動と繊維の微細構造との関係については、さらに次項で議論する。

3.3.4 融点上昇と繊維構造^{23,24)}

低分子結晶においては、その構成要素(セグメント)が互いに独立しているため、融解の始めから終わりまで要素1個あたりの融解エンタルピー ΔH_f 及び融解エントロピー ΔS_f は一定であり、したがって両者の比で表わされる融点も一定であり続ける。一方、高分子結晶ではセグメントが共有結合でつながっているために、これらの値が融解の進行とともに変化する可能性が考えられる。さらに、この変化の仕方が結晶形態によって異なることも予想される。

Zachmann^{3,4)}は結晶端部がfold鎖, tie鎖, 自由鎖の各場合について、 ΔH_f は一定($=\Delta H_f^0$)という仮定の下に、融解途中(結晶化度 α が減少)の ΔS_f を計算し、それが融点に及ぼす影響について考察した。Fig. 30はその結論を図の形で表わしたものである¹⁾:(1) fold鎖結晶(A)では、表面のセグメント1個あたりの ΔS_f は平均の ΔS_f^0 より大きいので、表面部分は $T_m^0(=\Delta H_f^0/\Delta S_f^0)$ より低い温度で融け始めて T_m^0 で融け終る;(2) tie鎖結晶(B)では、表面の ΔS_f は ΔS_f^0 に近いが融解の進行とともに減少する。そして融解終了と同時に極端に大きな ΔS_f を獲得してこの減少分を補う。したがって、融解は T_m^0 近辺から始まり、融解の進行につれてさらに高融点化する;(3) 自由鎖結晶(C)では、表面の ΔS_f は ΔS_f^0 より小さいが融

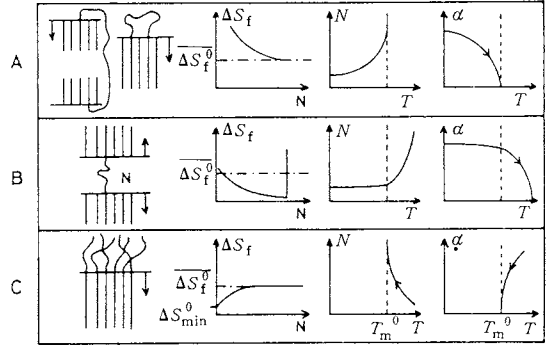


Fig. 30 Schematic drawing of the change in entropy of melting of polymers with changing length of the amorphous segments N . Cases B and C cause superheating. (Drawn after Zachmann.⁴⁾)

解の進行とともにこれに近づく。したがって、融解は T_m^0 より高い温度でしか始まらないが、融解の進行につれて融点は T_m^0 に向って低下する。(2)と(3)は過熱(superheating)現象の分子レベルでの説明である。定長拘束法における従来法からの融点上昇分も、いずれの場合に該当していることが期待される。以下ではそれについて考察する。

MiyagiとWunderlich⁵²⁾はポリエチレンテレフタレート(PE)の延伸繊維の定長拘束法融点を測定し、本報と同じく融点上昇を認め、これを一時的な過熱現象すなわち(3)で説明した。しかし、ナイロン6を用いたFig. 29の結果によると、原結晶の9割が融けたのち40時間経過しても1割の結晶は配向を保ったまま残存できている。したがって、ナイロン6の定長拘束時の過熱は一時的なものではなく、(2)で説明される安定なものに分類されるべきである^{*6}。さらに、著者らはポリエチレンテレフタレート繊維についてもDSC内で熱処理を行なってFig. 29と同様の結果を得ている⁵⁴⁾。これらのことから、Zachmannが予測した(2)の融解形式は、延伸試料を定長拘束下で昇温した時に一般的に観測されるものである可能性が示唆される。そしてその場合、過熱の程度は延伸倍率が増すにつれて大きくなるであろうことは容易に予想される。Fig. 1において、拘束法の融点を●印で模式的に表わしたのは、このような背景があつてのことである(Fig. 1では、●印と△印の融点差が過熱の大き

*6 高分子結晶の融解速度の研究は非常に少ない¹⁾。その中で、融解速度が非常に遅いとされているポリエチレンのびきり鎖結晶の融解時間は、平衡融点から3°C高い場合で約1000秒、8°C高い場合で約100秒と報告されている⁵³⁾。

さを表わす)。

(2)の融解形式が実現されているナイロン6とポリエチレンテレフタレート(PE)の延伸物に限った場合、それらに含まれている結晶は、Fig.30のBに図示されているようにtie分子で連結されていることになる。そして、その拘束法の融解曲線が単一ピークでしかも延伸されるにつれて形状は尖鋭化しつつ位置が高温に移行してゆくこと(Fig.24)、及び原結晶のほとんどが融解し終わるまで残存結晶群は互いに連結し合っていないなければならないこと(Fig.29)から、このtie分子は結晶の端部に密に存在し、延伸とともにそのたるみ具合の分布幅が狭くなり、同時に分布位置はのびり鎖の長さの方向に移動してゆくと描像するのが自然である。したがって、これらの繊維の高次構造モデルとして次のようなものが最もふさわしい：不完全結晶とtie分子が無限に連結して巨大なネットワークを形成し、その全体が平均的に繊維軸方向に配向している；そしてこのネットワークは大部分の結晶が融けたのちにも残存して、試料の端から端まで応力を伝達できるほどに強固なものである。Fig.29のピーク1と2は応力の伝達には関与しない結晶であり、これらは残存ネットワークの隙間部分におりたたみラメラ状に析出しているものと考えられる。そして両者の融点差はおりたたみの厚さの違いで説明される。

4. 結 語

ナイロン6結晶の再組織化を禁じた融点測定法を提案し、その検証を行なった。次いで、従来法及び定長拘束法による融点測定結果も取り込んで、該結晶の融解挙動を総合的に論じた。

(1) 不完全結晶が昇温途中に再組織化するのを防いで、Wunderlichのいうz-e-p融点を測定するための方法として、ナイロン6繊維の場合はアセチレンガス共存下での γ 線照射による橋かけ法が極めて有効であることを見出した。この方法の利点は、(i)非晶域に拡散したアセチレン分子が橋かけ増感剤として作用するため、結晶の損傷をきたさない程度の少ない照射量で、再組織化阻止にとって効果的な形での橋かけの導入—非晶域の選択橋かけ—ができること、(ii)z-e-p融点を測定するための必要十分な照射量の決定が試料毎に容易に行なえること、(iii)ガス中での処理であるため、薬液処理の場合に予想される膨潤作用による構造変化の心配がないこと、(iv)これらが総合された結果として、ほぼ真のz-e-p融点を再現性よく測定できること、などである。

(2)この方法で得られた未延伸系のz-e-p融点は約155℃を中心に幅広く分布している。また、延伸によって高融点化すると同時に分布が鋭くなる。この高融点化

には延伸倍率増より延伸温度上昇の方が効果的である。また、延伸後の熱処理によっても融点は大きく変化する。

(3)従来法での融点測定中に生じる再組織化挙動を、上述のz-e-p法を用いて時間的に追跡した。そして、古くから従来法で観測されている延伸系の二重融解ピークは、(i)原不完全結晶が昇温中にある程度まで完全化し、(ii)次いで、この完全化結晶が融解—再結晶化し、(iii)最後に、再結晶化結晶が融解する、という3つの過程に伴う熱の出入りが足し合わされた結果として観測されるものであることを数量的に解明した。

(4)昇温途中の再組織化は許すが試料の熱収縮は禁じる融点測定法すなわち定長拘束法で測定すると、上記の二重ピークは単一ピーク化し、かつ高融点化する。この単一ピーク化は昇温中に起きる結晶状態の変化が、(i)原結晶の完全化と、(ii)完全化結晶の単調融解だけであり、再結晶化過程が存在しないことによるものである。また、拘束法の融点はz-e-p融点には全く依存せず、試料の延伸倍率すなわち分子鎖の配向度で一義的に定まる。具体的には、100%の倍率増で32℃の融点上昇となる。

(5)定長拘束法で観測される融点上昇は、Zachmannが理論的に予測した融解エントロピーの減少による2種の過熱現象の内の一つの実験的具現であることがわかった。そして、この理論が依拠するモデルと本報の3つの方法による融点測定結果に基づいて、次のような繊維構造モデルを得た：結晶は総じて不完全であり、結晶間にはtie分子が密に存在し、両者は全ての結晶が融ま終わるまで存在しつづけ得るほどの強固で巨大なネットワークを形成している；そしてこのネットワークは延伸の程度に応じて繊維軸方向に配向している。

(6)3つの方法で観測された融解挙動はナイロン66やポリエチレンテレフタレート繊維にも共通している可能性が高い。

付記：本報は第19回熱測定討論会(昭和58年10月、東京)にて行なった特別講演の内容をもとにして総合論文形式にまとめたものである。本発表を許可された東レ株式会社ならびに(株)東レリサーチセンターに感謝する。

文 献

- 1) B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", Vol. 3, Academic Press (1980).
- 2) R. K. Eby, *J. Appl. Phys.* **34**, 2442 (1963).
- 3) H. G. Zachmann, *Kolloid-Z. Z. Polym.* **206**, 25 (1965).
- 4) H. G. Zachmann, *ibid.* **231**, 504 (1969).
- 5) B. Wunderlich, *Polymer* **5**, 125 (1964).
- 6) B. Wunderlich, *ibid.* **5**, 611 (1964).
- 7) H. E. Bair, R. Salovey, T. W. Huseby, *Polymer*

- 8, 9 (1967).
- 8) H. E. Bair, R. Salovey, *J. Polym. Sci. B*, **5**, 429 (1967).
- 9) T. Arakawa, F. Nagatoshi, N. Arai, *ibid.* **B**, **6**, 513 (1968).
- 10) T. Arakawa, F. Nagatoshi, N. Arai, *ibid.* **A-2**, **7**, 146 (1969).
- 11) A. M. Rijke, L. Mandelkern, *ibid.* **B**, **7**, 651 (1969).
- 12) L. Mandelkern, R. K. Sharma, J. F. Jackson, *Macromolecules* **2**, 644 (1969).
- 13) J. F. Jackson, B. Johnson, "Analytical Calorimetry", Vol. 2 (R. S. Porter, J. F. Johnson, ed.), Plenum Press, New York (1968), p. 1.
- 14) K. Sakurai, T. Oota, K. Miyasaka, K. Ishikawa, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **14**, 1527 (1976).
- 15) 田中信行, 武田潤一, 狩野信一, SEN-I GAKKAIISHI **36**, 7 (1980).
- 16) K. H. Illers, H. Haberkorn, *Makromol. Chem.* **142**, 31 (1971).
- 17) 十時 稔, 川口達郎, 高分子論文集 **31**, 106 (1974).
- 18) "特許公"昭40-23342 (東レ), 昭42-7684 (東レ).
- 19) 十時 稔, 川口達郎, 高分子論文集 **31**, 427 (1974).
- 20) M. Todoki, K. Kawaguchi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **15**, 1067 (1977).
- 21) 十時 稔, 谷村正満, 川口達郎, 高分子論文集 **32**, 112 (1975).
- 22) 十時 稔, 川口達郎, 高分子論文集 **32**, 363 (1975).
- 23) M. Todoki, T. Kawaguchi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **15**, 1507 (1977).
- 24) 川口達郎, 十時 稔, SEN-I GAKKAIISHI **34**, 11 (1978).
- 25) 例えば, T. R. White, *Nature*, **175**, 895 (1955).
- 26) L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers", McGraw-Hill, New York (1964), Chap. 6.
- 27) D. R. Gee, T. P. Melia, *Polymer* **11**, 192 (1970).
- 28) R. P. Kusy, D. T. Turner, *Macromolecules* **4**, 337 (1971).
- 29) 例えば, M. Jaffe, B. Wunderlich, *Kolloid-Z. Z. Polym.* **216-217**, 203 (1967).
- 30) 吉本敏雄, 宮城 新, 工業化学雑誌 **69**, 1771 (1966).
- 31) 金網久明, 前田勝啓, 工業化学雑誌 **69**, 1784 (1966).
- 32) 油林恒夫, 折戸善一, 山田信夫, 工業化学雑誌 **69**, 1798 (1966).
- 33) F. J. Hybart, L. D. Platt, *J. Appl. Polym. Sci.* **11**, 1449 (1967).
- 34) J. P. Bell, P. E. Slade, J. H. Dumbleton, *J. Polym. Sci.* **A-2**, **6**, 1773 (1968).
- 35) J. P. Bell, J. H. Dumbleton, *ibid.* **A-2**, **7**, 1033 (1969).
- 36) J. P. Bell, T. Murayama, *ibid.* **A-2**, **7**, 1059 (1969).
- 37) R. C. Roberts, *Polymer* **10**, 117 (1969).
- 38) L. Mandelkern, A. L. Allow, Jr., *J. Polym. Sci. B*, **4**, 447 (1966).
- 39) 池田守男, 高分子化学 **25**, 87 (1968).
- 40) A. Nakajima, S. Hayashi, T. Taka, *Kolloid-Z. Z. Polym.* **233**, 869 (1969).
- 41) D. L. Nealy, T. G. Davis, C. J. Kibler, *J. Polym. Sci. A-2*, **8**, 2141 (1970).
- 42) P. J. Holdsworth, A. Turner-Jones, *Polymer* **12**, 195 (1971).
- 43) R. C. Roberts, *J. Polym. Sci. B*, **8**, 381 (1970).
- 44) G. E. Sweet, P. J. Bell, *ibid.* **A-2**, **10**, 1273 (1972).
- 45) P. J. Bell, *Text. Res. J.* **42**, 292 (1972).
- 46) E. S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin, N. Brenner, *Anal. Chem.* **36**, 1233 (1964).
- 47) M. J. O'Neill, *ibid.* **36**, 1238 (1964).
- 48) J. Clements, G. Capaccio, I. M. Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **7**, 693 (1979).
- 49) J. Clements, I. M. Ward, *Polymer* **23**, 935 (1982).
- 50) D. Göritz, J. Kemmerer, S. Kreitmeier, R. Rossbacher, *Colloid & Polym. Sci.* **261**, 631 (1983).
- 51) K. H. Illers, *Angew. Makromol. Chem.* **12**, 89 (1970).
- 52) A. Miyagi, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. A-2*, **10**, 1401 (1972).
- 53) E. Hellmuth, B. Wunderlich, *J. Appl. Phys.* **36**, 3039 (1965).
- 54) M. Todoki, T. Kawaguchi, *Reports on Progress in Polymer Physics in Japan* **21**, 213 (1978).