

# 高密度ポリエチレンフィルムのロール延伸に ともなう配向挙動と結晶転換

日比貞雄・藤田健一  
前田松夫・柿沢伴紀  
今田一男

繊維高分子工学科  
(1979年9月8日受理)

## Change in Crystalline Texture and Crystal Orientation in Rolling of High-Density Polyethylene Film.

Sadao HIBI, Kenichi FUJITA, Matsuo MAEDA,  
Tomonori KAKIZAWA and Kazuo IMADA

*Department of Fiber and Polymer Engineering Technology*  
(Received September 8, 1979)

Different rolling conditions (draw ratio, rolling temperature, method of rolling etc.) are devised in this research to make adequate samples.

The effects of the rolling conditions on the crystal orientation behaviours and on the yielding of crystalline double textures, consisting of orthorhombic system and monoclinic system or twin crystal system, are investigated in terms of crystallographic characters in pole figures drawn from x-ray diffraction measurement.

The main conclusions are as follows.

The samples rolled as far as draw ratio 2.0 at 90–100°C by one stage show the double texture having twin crystal system.

The monoclinic system appears in the samples drawn with mixing roller at 40°C but the monoclinic system,  $m(001)$  plane of which shows correspondence of crystal orientation to  $(110)$  plane of the orthorhombic system returns to orthorhombic system by annealing at stretched state at 100–110°C.

### 1. 緒 言

高密度および低密度ポリエチレンフィルムのロール延伸にともなう配向挙動に関する報告は数多くある。<sup>1-4)</sup>中でも Keller<sup>1)</sup>は広角および小角 X 線回折によってラメラ組織とその中の結晶 a, b, c 軸の動きとの関連を明らかにし、微結晶組織としてある場合には単純構造であり、ある場合また二重構造となることを示し、特別な例として双晶および単斜晶への転換についても報告している。一方 Lewis<sup>2)</sup>らは、ロール延伸しその後熱処理した

試料に発生する二重構造を (310) twinning の発生<sup>1)</sup>として説明している。しかし例えばロール延伸条件 (圧延ロールと混練ロール, ロール温度, ロール通し回数と交互通し効果など) によっても同じロール倍率でありながら配向挙動が大きく異なってくる<sup>6)</sup>ので、我々はロール延伸条件による配向挙動の相違を中心に前述の (310) 双晶型二重構造および単斜晶結晶の発生例とこの単斜晶の斜方晶への逆転換の経過などについて検討した結果を報告する。

## 2. 実 験

### 2-1. 試料の準備

ロール延伸用元試料フィルムは高密度ポリエチレン、Hizex5000s (三井石油化学製) を  $200\text{kg/cm}^2$  の圧力下で  $200^\circ\text{C}$  の温度で成型し、成型後水中に急冷して、 $200 \times 200\text{mm}$  フィルム厚さ  $0.8 \sim 1.5\text{mm}$  のものを作製した。このフィルムを幅  $100\text{mm}$ 、長さ  $200\text{mm}$  に切り、このフィルムに  $5\text{mm}$  方眼の標線を記入してロール延伸用のフィルムとした。

### 2-2. ロール延伸

ロール延伸はカレンダーロール延伸と、混練ロール延伸の2方法を採用した。

カレンダーロールのロール表面速度は  $3\text{m/min}$ 、第3、第4ロール間の圧延を Table 1 に示すような条件で行なった。(第3 : 第4ロール表面速度 = 1 : 1)

混練ロールの場合、ロール表面速度比  $1 : 1.3$  で、遅いロールの表面速度は  $3\text{m/min}$  で行なった。

温度条件およびロール延伸倍率などは Table 1 の条件を用いた。交互 (頭部と尾部を交互にする) 通しは必ず偶数回で終らせた。

### 2-3. ロール延伸試料の熱処理

混練ロール延伸試料の中で Table 1 に示したように  $40^\circ\text{C}$ 、ロール倍率 2.0 倍のものに明確な単斜晶変態の存在が認められたので、この試料を用いて単斜晶変態の熱応力ともなる安定結晶である斜方晶系への逆転換の様子をみるため、柴山科学製2軸延伸機に上記2倍延伸試料をとりつけ、5%を与え、 $40^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$  の間色々な温度条件下でかつ Rolling 方向と  $0^\circ$  及び  $90^\circ$  に切り出した角度の試料についてそれぞれ熱処理を30分間行な

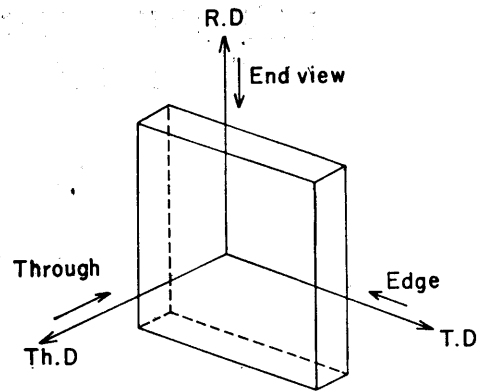


Fig. 1. Schematic representation of X-ray photographic measurement.

ったのち室温まで放冷して、チャックからとりはずし、熱処理試料とした。

### 測定

#### 2-4. 試料の極図データ

広角 X 線写真は日本電子製 X 線発生装置 (JDX-5P 型) に平板カメラをとりつけ、 $\text{CuK}$  の線を用いて撮影した。撮影方法は Fig. 1 に示すように Through, Edge および End view のつを用いた。<sup>7)</sup>

極図データの測定は上記発生装置にディフракトメータおよび極点図形解析装置をとりつけ、透過法 (Decker-type) および反射法 (Schulz-type) により  $1/8$  球上の強度分布を Bragg 角  $2\theta = 18^\circ \sim 36^\circ$  の範囲の強度曲線から空気散乱, 非結晶性散乱, 吸収および偏光, 形状補正などの補正を名古屋大学大型計算機 (Facom-230, 60) で行ない、結晶性散乱を算出したのち、ポリエチレン結

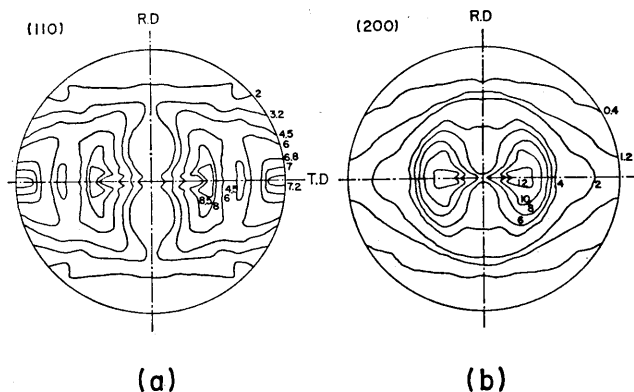


Fig. 2. X-ray diffraction photographs and pole figure diagrams of calender rolled film. (Stretched with draw ratio; 2.0 at once.) (a) vector  $[110]$ , and (b) vector  $[200]$ .

晶の  $m(001)$ ,  $o(110)$  および  $o(200)$  各面の回折強度の overlapping はそれぞれ Gauss 曲線分布の近似のもとに 3つの山を分離して,<sup>8)</sup> 各面法線の強度分布曲線を求め、 $1/8$ 球極図を作成した。

3. 実験結果

3-1. カレンダーロール延伸

極点図形による結晶面法線の動き

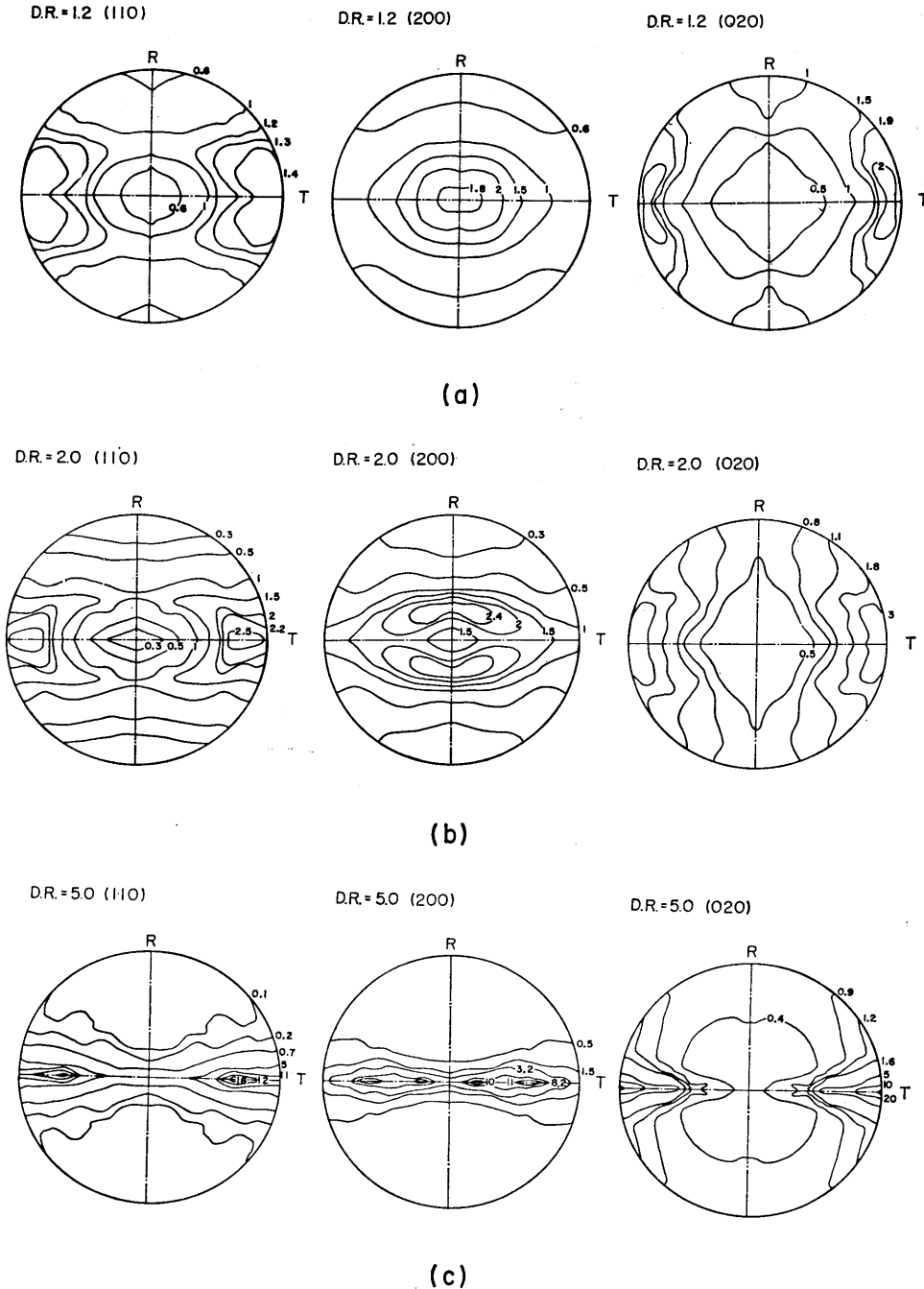


Fig. 3. Change of X-ray pole figure diagrams with calender rolling. (Alternatively rolled specimen)  
 (a) draw ratio; 1.2, (b) 2.0, and (c) 5.0.

前述した方法による各延伸試料の各結晶面法線の極図を Fig. 3 (a)~(c) に示した。この試料は Table 1 に示したように、カレンダー圧延を行なう際急激に行なわず、それぞれの延伸試料で 2~6 回の交互通しにより各倍率をえているので、1 回の圧延効果は少なく、かつ交互通しにより試料内に明確な剪断作用が起こらない方法と考えられよう。一方同じカレンダー条件で、一回通しによってロール倍率 2.0 倍をえた試料の極図を Fig. 2 (a), (b) に示した。

延伸にともなう配向挙動は、これまでも報告されているように (020) 面 (b 軸) 法線がフィルムの幅方向へ、(200) 面はフィルムの厚さ方向へ、延伸とともに集中するように変化し、(110) 面法線は両者の間の幾何関係を保って極図上で  $\theta=70\sim 90^\circ$ ,  $\phi=0\sim 20$  ないし  $30^\circ$  と比較的強度分布が広く、特に  $\phi$  に関する分布は延伸にともなって鋭い分布に変化しているが、 $\theta$  方向は高延伸試料の場合も分布がゆるやかな状態で最大を示す等高線域も  $\theta$  で  $10^\circ$  以上の範囲におよんでいる。一方これに対し (020) 面法線は前述の通りフィルムの幅方向へ単純に集中する極図を形成するようになっている。しかし、(200) 面法線はこれら面より更に複雑な挙動を示し、低延伸域ではフィルムの厚さ方向が ( $\theta=0^\circ$ ) 強度最大の単

純型から、中延伸域で  $\theta=10\sim 25^\circ$ ,  $\phi=30\sim 90^\circ$  域に最大強度域の等高線に分かれた配向に変化し、さらに延伸が進み赤道上で横長の強度分布を呈するようになっていく。

このように (200) 面および (110) 面法線の挙動が単純型でなく複合型であられる点は Keller や Lewis らの例と共通する点と考えられるので、延伸に伴う微結晶の配向挙動に関しては後節で詳しく検討する予定である。

カレンダーロール交互通しと一回通しによる延伸後の配向状態を延伸倍率  $2.0\times$  (Fig. 2 と Fig. 3) でそれぞれ比較してみよう。一回通しの場合、Fig. 3 にみられなかった (110) 面法線に関する二重配向が  $\theta=40^\circ$  近傍と  $\theta=80\sim 90^\circ$  に Peak があらわれている。一方、(200) 面法線は Fig. 3 の場合、子午線方向 ( $\theta=25^\circ$  近傍,  $\phi=50\sim 90^\circ$ ) に peak を示したのと対照的に、赤道 ( $\theta=20\sim 30^\circ$ ,  $\phi=0\sim 10^\circ$ ) に peak を示す状態がえられた。このような (110) 面法線が 2 つの peak を示し、(200) 面法線が単一 peak であらわれる例は、後に示す混練ロール  $90^\circ\text{C}$ , 2.0 倍延伸の場合によく似ているので、このような例の共通性と延伸方式との関連について後ほど検討を行なうことにする。

### 3-2. 混練ロール延伸

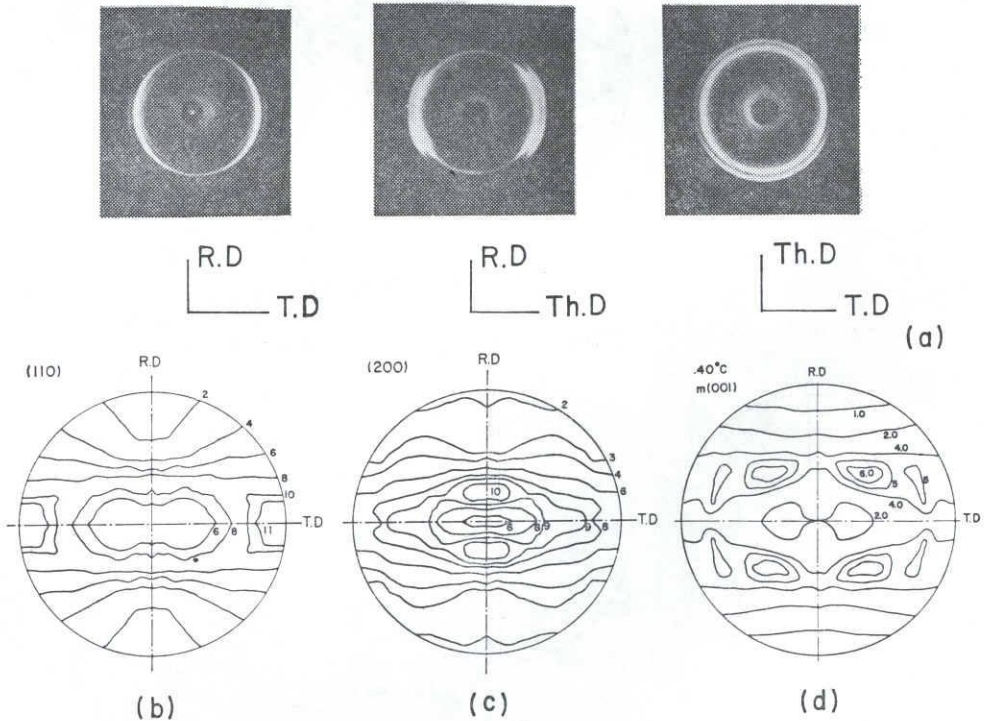


Fig. 4. X-ray photographs and pole figure diagrams of mixing rolled film at  $40^\circ\text{C}$ . (Draw ratio; 2.0.), (a) X-ray photographs, (b) vector [110], (c) vector [200], and (d) vector  $m[001]$ .

Table 1. Stretching conditions of rolled high-density polyethylene film.

Rolling method	Temperature	Draw ratio
Mixing Roll	40°C	2.0
Mixing Roll	90°C	2.0, 4.0
Calender Roll (Alternative)	100°C	1.2, 2.0, 5.0
Calender Roll (at once)	100°C	2.0

## (a) 極点図形及び X線回折写真による結晶各面法の配向挙動

延伸温度 40°C 及び 90°C でロール倍率 2.0 倍延伸した試料の広角 X線回折写真ならびに極点図形の解析結果をそれぞれ Fig. 4 (a)~(d) 及び Fig. 5 (a)~(c) に示した。

40°C 延伸試料の場合, Fig. 4 (a) の Through view より撮った回折写真では (110) 面の強い回折強度アークの内側に非常に強度の弱い新たなアークが認められる。

この回折は, 回折強度曲線を求めると Seto<sup>3)</sup> らが示している単斜晶変態の m (001) 面に相当している。したがってこの回折を以後 m (001) 面として取扱って解析した。試料の各極図は Fig. 4 (b)~(d) に示す結果となり, 斜方晶系,  $\circ(110)$  及び  $\circ(200)$  のそれは前述 Fig. 3 に示した極図とよく似ており, (200) 面は  $X_1$  軸方および  $X_1 \sim X_2$  軸方向へ 10~15° へだたった個所にも極が生じている。一方, (110) 面は  $X_1$  軸から  $X_2$  軸すなわち 80~90° 近傍に極大を示す結果となっている。

この  $\circ(110)$  及び  $\circ(200)$  と m (001) はその挙動が異なり,  $\theta_{g1} = 30^\circ$ ,  $\phi_{g1} = 45^\circ$  に極大を示す 4 点パターンを形成している。この極図を T.D 方向よりながめた極図で考えると強度の強い部分の等高線は 45° 対角線を形

成するようになる。この 45° 対角線は Seto らによって示されているように圧延に伴う剪断作用を都合よくける lamella が単斜晶へ転換すると考えられよう。したがって単斜晶変態の発生する割合はわずかで, 大半のラメラ微結晶は前述したカレンダーの場合と同様ラメラ長軸である b 軸まわりの a, c 軸の回転を伴う変形が生じている。しかしカレンダー交互通しの極図では m (001) の発生はみられなかったが, これは混練 40°C 延伸では一度の剪断により結晶の塑性滑りを生じせしめるのに対しカレンダーは交互で徐々に倍率を増すため, 剪断による塑性変形によって生ずる微結晶内及び微結晶間の局所応力が各 rolling stage 初期で緩和されるために内部の微結晶の回転に無理を生じない機構となり, m (001) のような不安定構造の発生はないと考えられる。

一方 90°C 混練ロール 2.0 倍延伸試料では, 40°C 試料にみられた単斜晶変態はみられず, Fig. 5 に示した (200) 面の極図は 4 点パターンを形成し, 一方 (020) は TD ( $X_2$  軸) 方向に単一の極の形をなしており, これらの間に存在する (110) 面がやはり 4 点パターンと 40°C にみられた TD 近傍の極の複合タイプを形成している。高密度ポリエチレンの比熱的温度の高い延伸では (100) [001] 滑りが支配することが報告されている。<sup>12)</sup> これは Chain slip を伴う変形で, いわゆるラメラ内剪断によって発生しているもので, ラメラの厚みの減少を伴う変形であり, この試料は b 軸 (ラメラの長軸まわり) を中心とした (100) [001] 滑りが支配的であると同時に (110) 面の回折強度が複合タイプである点は前述 Fig. 2 の例とよく似た極図の角度関係を保持しているの, それぞれの延伸方式及び延伸温度による極図内容の共通性を次項で検討する一方, 混練ロール延伸 90°C 試料の小角 X 線で 4.0 倍試料が特に 4 点パターンの非対称性を強

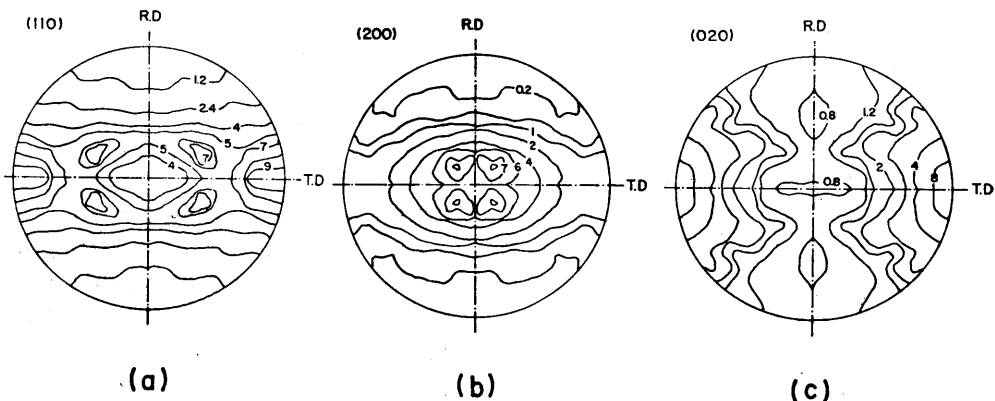


Fig. 5. X-ray photographs and pole figure diagrams of mixing rolled film at 90°C. (Draw ratio; 2.0), (a) vector [110], (b) vector [200], and (c) vector [020].

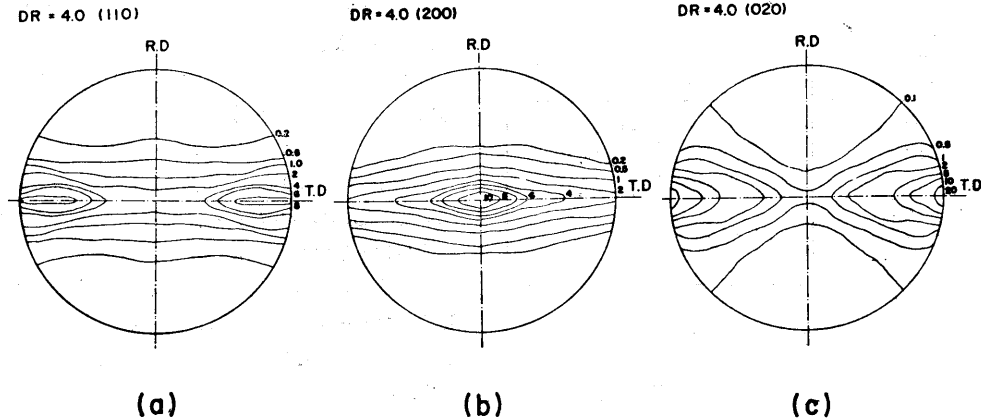


Fig. 6. X-ray pole figure diagrams of mixing rolled film at 90°C. (Draw ratio; 4.0), (a) vector [110], (b) vector [200], and (c) vector [020].

くあらわす。これはロールの表面速度の相違が、フィルムの厚さ方向の圧延速度勾配を作り、この方向の強い剪断作用によりラメラの傾斜が一方にそろう現象がでてくるといえよう。これに対しカレンダーロール延伸は、試料の中心線に対称で内層表層の差があらわれる対称4点パターンを形成する点が両者の大きな相違である。すなわち混練ロール延伸では、一回通して、かつ高度の延伸をうける場合に強い剪断をうけ、この場合 (100) [001] 滑りが強く作用する。配向機構としてそれぞれの面は赤道に強い帯状の単純な極を形成するようになる。(Fig. 6 (a)~(c) 参照)

3-3. 延伸方式及び延伸温度と配向挙動

(a) 混練ロール 90°C 延伸とカレンダー 100°C (一回通し) 延伸

Fig. 2 (カレンダー) 及び Fig. 5 (混練ロール) に示した極図の  $X_1$  軸 (フィルムの厚さ方向) より  $X_2$  軸 (フィルムの幅方向) にわたる極図上の極角  $\theta_{j,1}$  はそれぞれ非常に似かよっている。いずれも (200) 面は  $\theta_{j,1} = 15 \sim 30^\circ$ , (110) 面は  $20 \sim 30^\circ$  と  $80 \sim 90^\circ$  の二重構造である。両者の相違は、カレンダーの場合延伸方向に対するピークの分離が認められないのに対し、混練ロールではピーク分離がはっきりあらわれ、この違いは (200) 及び (110) 面ともあらわれている。特にピーク分離は (200) より (110) 面の方が顕著で、その結果 (020) 面の T.D. より R.D. 方向への強度の低下は緩慢になっている。本来 b 軸まわり a, c 軸の回転あるいは (100) [001] 滑りであれば (020) 面の分布はもう少し赤道上に強く分布が集中するように考えられる。

今 Fig. 2 及び Fig. 5 に示した二重構造極図の赤道上のピークをもとに、模式的な (310) 変形双晶を Fig. 7

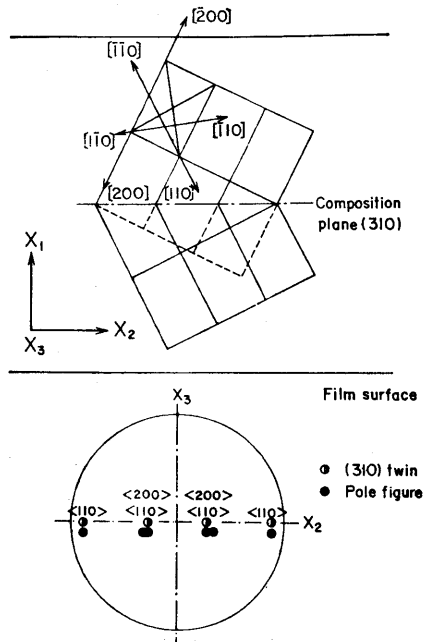
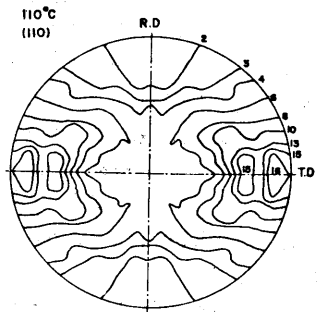
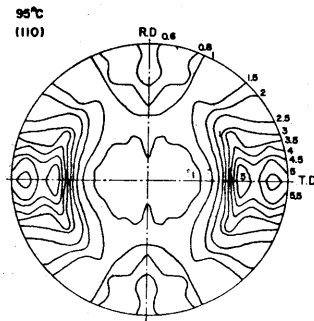


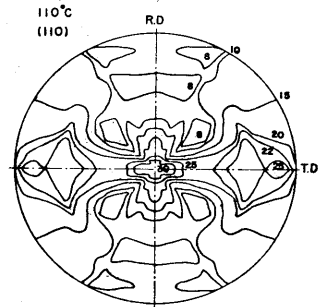
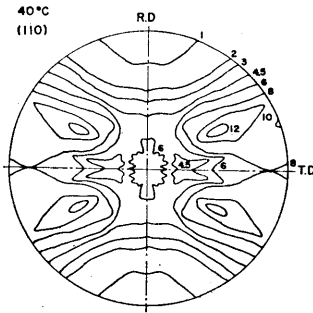
Fig. 7 Relationship between 310 twinned lattice and its pole figure in calendar rolled specimen.

に示してみる。この図の上図は、ロール延伸フィルムの R.D. 方向よりフィルムの厚さ方向及びフィルムの幅方向断面でながめた結晶各面線ベクトルと Composition plane として Frank ら<sup>1)</sup> による双晶面 (310) を仮定して示したものである。(この図は、 $X_3$  軸方向に  $\langle 001 \rangle$  があるよう設定して図示している) しかし両者は完全に赤道に分布しているのではなく相当幅広い分布 ( $\phi_{j,1}$  方向) で、また c 軸の R.D. 方向への正配向性は顕著では

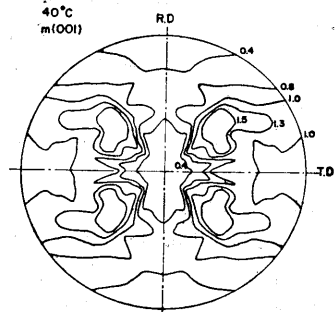
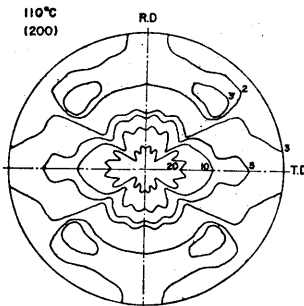
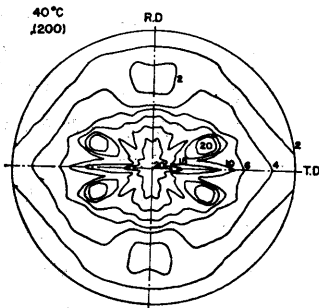
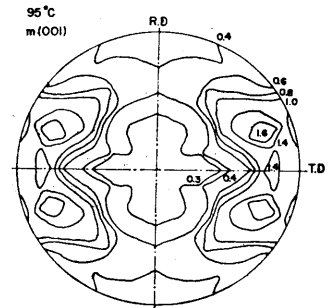
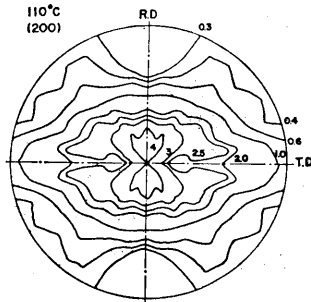
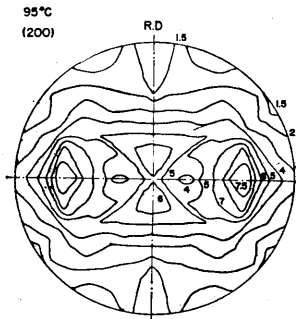
Tension direction  
(Rolling direction)



( Transverse  
direction )



(a)



(b)

(c)

Fig. 8. Change of pole figure diagrams with annealing temperature and sample stretching direction, (a) vector  $[110]$ , (b) vector  $[200]$ , and (c) vector  $m[001]$ .

なく、Fig. 7 の双晶は  $X_1$  軸まわりで、いろいろ回転した状態にあると考えられる。このようにみれば二重構造の存在の可能性が理解でき、このような変形双晶はロールによるフィルム内剪断による厚さ方向の速度勾配に起因するといえよう。さらに混練ロール試料にみられた方位角 ( $\phi_{j,1}$ ) に関するピーク分離は、ラメラの傾斜とともに分子鎖に平行な面がRD方向に平行でなくある程度傾きのある組織として構造的には不安定な状態にあると考えよう。

(b) 混練ロール 40°C 延伸とカレンダー交互通し延伸それぞれの極図は Fig. 4 と Fig. 3 に示した両者の極図は (200) 面が  $X_1$  軸まわりで  $X_3$  軸方向への2つのピークを形成し、(110) 面は  $X_1$  軸より  $X_2$  軸方向へ  $\theta_{j,1} = 80 \sim 90^\circ$  近傍のそれぞれ単一構造型を形成しており、非常によく似た挙動を示している。両者の変形様式は混練、カレンダーと異なっているにもかかわらずよく似た挙動を示すことは、安定な斜方晶結晶は一般に温度が低く、変形量の小さい剪断ではb軸まわりのa, c軸の回転すなわち、ラメラ間の滑りが支配的な変形となっており特にカレンダー通しの場合、前述したように秩々に、かつ交互に変形を増加させるので、ラメラ間 tie chain を含む非結晶鎖の緊張にともなうラメラの回転・緩和の繰り返し結果において混練ロール剪断とよく似た配向挙動になると考えよう。

一方混練ロール 40°C 延伸試料では剪断による結晶内各面での滑りよりも微結晶粒子の剛体の回転あるいはラメラ間の滑りが支配的で、一部粒子が剪断応力を強くうけた結果、単斜晶変態が生ずると考えることが妥当である。

### 3-4. 単斜晶変態発生試料の緊張下熱処理による再配向挙動

試料にひずみ 5% を与え熱処理した場合

前述 Fig. 4 に示した混練ロール 40°C 延伸試料において発生した単斜晶変態は熱履歴とともにどのような再配向挙動をとるか調査すべく、張力下で熱処理を施こした。この項では代表的な熱処理温度を選び熱処理にともなう結晶各面の配向挙動の変化を調査した結果について報告する。

ここで使用した方法は、Roll 方向あるいはこれと垂直な方向 (幅方向) にひずみ 5% を与え、いわゆる緊張下で、40°C、95°C 及び 110°C (幅方向は 95°C の熱処理は省略した) の熱処理を施こした。

各温度、それぞれの方向の張力のもとに各面法線  $o(110)$ 、 $o(200)$  及び  $m(001)$  の配向挙動の変化をそれぞれ Fig. 8 (a)~8(c) に示した。

ロール方向緊張熱処理を行なうと  $o(200)$  は一度  $\theta_{j,1}$

$= 40 \sim 50^\circ$  (95°C)、 $\phi_{j,1} = 0^\circ$  (図の赤道上に2点の極を形成し、さらに 110°C 熱処理では  $X_1$  軸方向へ集中するよう変化している。一方  $o(110)$  は赤道上  $\theta_{j,1} = 80 \sim 90^\circ$  のブロードな極が  $\theta_{j,1} = 65^\circ$  及び  $80^\circ$  の二つのピークに分離し、極の集中は熱処理とともに増加しているが、これらは初期延伸方向と平行な方向の緊張熱処理、すなわち配向結晶化にともなう再配列効果を受ける結果といえよう。これらに対し  $m(001)$  は 95°C の熱処理により4点パターンの  $\theta_{j,1}$  が大きくなる方向へ配向変化を起し、極図状態は、 $o(200)$  よりむしろ  $o(110)$  の挙動と幾何的に近くなっており、110°C 熱処理時消滅している。

次にロール方向と垂直な方向で緊張熱処理を施こした場合をみてみよう。

$o(200)$  及び  $o(110)$ 、それぞれ 40°C ですでに張力の影響を受け、極が赤道近傍より  $\phi_{j,1} = 30^\circ$  付近に移っている。これは再緊張時の応力の影響、すなわち再配向効果による変化のあらわれといえよう。両者の配向変化に対し  $m(001)$  をみると、もともと  $\phi_{j,1} = 45^\circ$  近傍に極が存在したものが  $\theta_{j,1}$  が原試料より大きくなる傾向を示し、 $o(200)$  及び  $o(110)$  の変化とくらべてみると  $m(001)$  の変化は  $o(110)$  に非常に近くなっている。

さらに 110°C の熱処理を施こすと再延伸軸方向の応力下の配向結晶化にともなう  $o(110)$  は赤道上で  $\theta_{j,1} = 0^\circ$  及び  $70 \sim 85^\circ$  の強いピーク及び小さなピークが  $\phi_{j,1} = 45^\circ$ 、 $\theta_{j,1} = 30^\circ$  近傍にあらわれる複雑な変化を示している反面、 $o(200)$  は比較的単純で、 $X_1$  軸中心に  $X_2$  軸方向へブロードなピーク及び  $\phi_{j,1} = 45^\circ$ 、 $\theta_{j,1} = 60^\circ$  に副次ピークの存在が認められる。一方  $m(001)$  はこの温度では前述ロール方向の場合と同様、完全に消滅している。

$o(110)$  及び  $o(200)$  のこのような複雑なピークのあらわれる様子を見る上で、Fig. 8 に示した変形双晶と極図の模式図をあらわしてみよう。

Fig. 9 上図には Lewis ら<sup>2)</sup> がロール時に認められると報告している変形双晶で composition plane はやはり (310) 面で、もとの結晶と変形後の結晶が前述 Fig. 7 と異なった幾何関係によるもので、このような状態に対応する極図のピークを下図に示した。この結果と Fig. 9~10 に示した  $o(110)$ 、 $o(200)$  のロール方向と垂直な方向で 110°C 熱処理したときの極図とが非常によく似ている。これは垂直方向の緊張熱処理にともなう剪断作用を結晶粒子が受ける結果、変形双晶がこのような幾何関係で発生したといえよう。

一方  $m(001)$  の熱処理による消滅状態が  $o(110)$  の挙動とよく似ている点が前述の各例より理解できる。この点は Seto ら<sup>3)</sup> の報告による斜方晶系 PE と単斜晶系 PE





## 文 献

- 1) F.C. Frank, A. Keller and A. O'connor: *Phil. Mag.*, **3**, 64 (1958)  
I.L. Hay and A. Keller: *J. Polym. Sci., Part C*, **30**, 289 (1970)  
I.L. Hay and A. Keller: *J. Mater. Sci.*, **1**, 41 (1960)  
Idem, *ibid.*, **2**, 538 (1967)  
J.J. Point, G.A. Homes, D. Gezovich and A. Keller; *J. Mater. Sci.*, **4**, 908 (1969)
- 2) D. Lewis E.J. Wheeler, W.F. Maddams and J.E. Preedy; *J. Appl. Cryst.* **4**, 55 (1971)  
D. Lewis and E.J. Wheeler, W.F. Maddams and J.E. Preedy, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **10**, 369 (1972)
- 3) T. Seto, T. Hara and K. Tanaka; *Japanese J. Appl. Phys.*, **7**, 31 (1968)
- 4) O. Yoda, and I. Kuriyama; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 773 (1977)
- 5) H. Kiho, A. Peterlin and P.H. Geil. *J. Appl. Phys.*, **35**, 5 (1964)
- 6) 日比貞雄, 前田松夫, 今田一男; 纖維学会昭和51年年次大会研究発表会講演要旨集; p. 228 (1976)
- 7) M. Yamada, K. Miyasaka. and K. Ishikawa; *J. Polym. Sci.*, **9**, 1083 (1969)
- 8) 小田隆, 日比貞雄, 前田松夫, 牧野正三, 安藤健次, 浅野雅克, *高分子化学*, **30**, 288 (1973)
- 9) Z.H. Stachurski and I.M. Ward *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B3(3)**, 445 (1969)
- 10) R.J. Young, P.B. Bowden, J.M. Ritchie and J.G. Rider; *J. Mater. Sci.*, **8**, 23 (1973)
- 11) D.P. Pope and A. Keller; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 533 (1975)
- 12) 小田隆; 京大学位论文, p. 111 (1968)