

アイソタクチックポリプロピレン準濃厚 溶液の結晶・ゲル化

岡 部 勝・宇 梶 剛

Crystallization and Thermo-Reversible Gelation of Isotactic Polypropylene from Moderately Concentrated Solution

Masaru OKABE and Takeshi UKAJI

Abstract

Thermo-reversible sol-gel transition and the morphology as well as the structure of isotactic polypropylene gels were studied. Moreover, gel-melting temperature T_m^g was measured and its dependence on polymer concentration as well as molecular weight was also investigated. Weight-average molecular weight range of samples used is from 25.8×10^4 to 50.1×10^4 . The solution whose concentration was higher than about $4 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ was converted to a gel and the sol-gel transition was thermo-reversible. The T_m^g rose gradually with increasing polymer concentration, and obeyed relations derived by Eldridge and Ferry, and also by Takahashi, Nakamura, and Kagawa, but the molecular weight dependence on T_m^g was little.

The minimum polymer concentration C^* required for gel formation, *i.e.*, the critical gelation concentration, was much higher than the concentration C_0 at which polymer coils began to overlap with each other, suggesting that the gelation of isotactic polypropylene from solution never took place merely by the overlap of polymer molecules. In a gel, a large number of spherulites with negative birefringence were observed and they were in contact with each other, forming a three-dimensional network structure of the gel. It is concluded that the gelation of isotactic polypropylene from solution takes place through the spherulitic crystallization and the gel is formed by contact or linkage of spherulites, confining the polymer solution in the crystalline network. In other words, an isotactic polypropylene gel in organic solvents is thermodynamically in an equilibrium state between polymer solution and polymer crystals.

1. 結 言

1.1 ゲルとは何か

ゲル(gel)は我々の日常生活において、非常に古くからなじみ深い物質状態、あるいは物質形態であり、寒天、ゼリー、こんにゃく、豆腐、かまぼこ、イクラ等のコビー食品などの食品類やクロマトグラフィー用の充填剤(例えば、シリカゲル、アルミナゲル、スチレンージビニルベンゼンゲルなど)、化粧品、プラスチック、石ケンなどの工業製品は、みな身近なゲルの代表例である。

ところが、我々は日常の経験からゲルがいかなる性

質や形状をもつ物質であるかをかなりよく知っているが、ゲルの内部がどのような構造になっているのかに関しては、古くよりゲル状物質を身近に認識している割にはあまり多くの知識をもっていないのが現状である。その理由は、ゲルの性質がゲルを作る時の条件に著しく依存したり、あるいはゲルの物性を測定しようとすると、多かれ少なかれヒステリシスが存在するために、ゲル本来の性質や構造がなかなか把握できないことに由来しているものと思われる。

ゲルとは、どのような内部構造をもつ物質状態をさすのかを誤りなく説明することは困難であるかもしれないが、一般的には“高分子鎖が物理的に、あるいは化学的に架橋して三次元網目構造(three-dimensional network structure)を作り、それが液体を吸収して膨

潤したもの(膨潤ゲル)”と定義されている^{1,2)}。それゆえ、ゲルは液体と固体の両方の性質を兼ね備えた中間の性質を示し、自らその形状を維持することで特長づけられる。したがって、ゲル化とは高分子鎖が物理的に、あるいは化学的に架橋することによって網目構造を形成して行く過程をさし、この過程を注意深く観察すると、溶液状態から、ある特定の段階で一種の固体状態の性質を示す粘弾性体へと変化するゲル化点が出現する。この現象がいわゆるゾルーゲル転移(sol-gel transition)と呼ばれているもので、古くから多くの研究者の研究対象となってきた。このような網目の形成過程からゲルを分類すれば、熱硬化性樹脂などは永久架橋型ゲル(ゾルーゲル転移が非可逆的)であり、寒天やゼラチンなどは熱可逆ゲル(温度を上げるとゾルになり、下げると再びゲルになる)である。

1.2 機能性新素材としてのゲルの応用

近年、ゲルを応用した工業製品の開発は目覚ましく進歩しつつあるが、取り分け注目すべきものは機能性新素材である。例えば、高分子ハイドロゲル(カルボキシメチルセルロース、デンプン-アクリル酸グラフト共重合体、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシドなど)の保水性や高吸収性(多量の水を瞬時に吸収し、しかも吸収した水を保持する)を利用したおむつや生理用品等のサニタリー商品があり、更に、物理的な条件や化学的な刺激によって数百倍から千倍程度にも膨潤-収縮を繰り返す(例えば、アクリルアミドゲルをアセトンと水との混合溶媒中に入れた時のゲルの体積変化など³⁾)刺激応答機能⁴⁾をもつ高分子電解質ゲルのメカノケミカルな性質を利用したセンサー、人工筋肉、スイッチ等、またポリビニルアルコールのもつ耐水・耐油性ゴム状弾性や高弾性を利用した人工関節などの医用高分子材料等を列記することができる⁵⁾。更に、最近のトピックとして特筆すべきことは、ゲル紡糸-超延伸法が開発され、超高分子量ポリエチレン(ただし、チーグラ-触媒を用いて低圧法で重合される高密度ポリエチレンのなかで、その平均分子量が百万以上のもの)のゲル紡糸から、高強度・高弾性率をもつ繊維やフィルムが工業的に作られるようになってきたことである⁶⁾。

1.3 ゲル化の機構とゲルの構造

前節で述べたように、ゲルの応用研究、特に機能性ゲルの開発はゲルテクノロジーとして急速に発展しつ

つある分野である。ところが、これらの応用研究に比較して基礎研究、特にゲル化の機構やゲルの構造に関する研究はかなり立遅れているのが現状である。

高分子がゲル化する(つまり、網目構造を形成する)場合は、高分子間の共有結合による(例えば、光や放射線、架橋剤によって分子同士を架橋させて、三次元網状化させる)場合と、高分子間の分子間力による場合との2種類があることが知られている。前者の実例としては、スチレンに架橋剤としてジビニルベンゼンを加えて重合させた時に生成するスチレン-ジビニルベンゼン共重合体ゲルなどがあり、この種のゲルはゾルーゲル転移が非可逆的である。一方、後者の分子間力によるゲルの実例としては、寒天やゼラチンなどの天然高分子ゲルやポリビニルアルコールゲルやポリ塩化ビニルゲルなどの合成高分子ゲルがあり、この種のゲルはゾルーゲル転移が加熱・冷却などにより可逆的である。以上取り挙げたようなゼラチン、寒天、カラギーナン、ペクチン、カゼインなどの天然高分子ゲルやポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニルなどの合成高分子ゲルについては以前から多くの研究者により、ゲルの物性がかかなりよく調べられてきた⁷⁻³⁵⁾。

著者らはこれまでに、結晶性のポリマーである分岐低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、直鎖高密度ポリエチレン、更にアイソタクチックポリプロピレンをデカリンやキシレンなどの有機溶媒に高温で溶解させて、その熱溶液をある一定温度以下に保つとゲルを形成し、しかもゾルーゲル転移は熱可逆的であることを報告してきた³⁶⁻⁴⁴⁾。一方、最近 Tan らは非晶性ポリマーであるアタクチックポリスチレンが二硫化炭素やトルエンなどの有機溶媒中で熱可逆ゲルを形成することを報告している⁴⁵⁻⁴⁷⁾。現在、結晶性ポリマーのゲルに関する研究はデータの蓄積段階であり、ゲル化の機構やゲルの構造については不明な点が多い。その理由は、結晶性ポリマーの結晶化速度は非常に速く、結晶化とゲル化とがオーバーラップして観察されるからである。

そこでこの論文では、試料に立体規則性の結晶性ポリマーであるアイソタクチックポリプロピレンを用い、ゲル化に結晶化がどのような役割をしているのか、またゲルの構造がどのようなになっているのかを、アタクチックポリスチレンのゲル化の場合⁴⁸⁾と対比させながら調べ、更に、ゲル中に生成する微結晶を顕微鏡により観察して、ゲルのモルホロジーを調べることを目的とした。

2. 実験

2.1 試料及びその精製

実験に使用した試料は昭和電工(株)より提供された5種類の未分別アイソタクチックポリプロピレン(PP-1~PP-6)で、その物性値をTable 1に示した。この表には、試料の密度、GPCから求めた重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の値、更にDSCから決定した結晶化度 α と試料の融点 T_m^0 の値が示してある。

これらの試料ペレット約5gを250 mlのキシレン(bp=144°C)の中に入れ、還流下でその沸点でペレットを一旦完全に溶解させた後、約1.5 lの冷メタノール中にその熱溶液を徐々に注ぎ込みながら激しく攪拌して沈殿させた。次に、その沈殿を一昼夜冷却放置した後、グラスフィルターで濾過して取り出し、真空乾燥器中(70°Cで、少なくとも3日間)で恒量になるまで減圧乾燥させた。

2.2 溶媒及びその精製

溶媒は、PPに対して比較的溶解力の強いデカリン、テトラリン、*o*-キシレン、トルエンの4種類で、以下のようにして精製した後、実験に使用した。

2.2.1 デカリン (bp=191.7°C)

市販の特級試薬に濃硫酸を加えて洗浄した後(分液ロート中で、デカリン1 lに対して100 ml程度の濃硫酸を加えて十分振とうし、着色した硫酸層を分離除去する。そして、硫酸層の着色が認められなくなるまで、この操作を数回繰り返した)、純水(300 ml)、5%水酸化ナトリウム水溶液(200 ml)、純水(300 ml)の順に洗浄して中和させ、塩化カルシウムを加えて3日間乾

燥させた。最後に、金属ナトリウムを加えたまま減圧蒸留し、14 mmHg, bp=63.7°Cの留分を採取した。

2.2.2 テトラリン (bp=206.5~207.5°C)

市販の特級試薬に金属ナトリウムを加えて減圧蒸留し、13 mmHg, bp=76.0°Cの留分を採取した。

2.2.3 *o*-キシレン (bp=144.4°C)

市販の特級試薬をデカリンの場合と同様に、硫酸洗浄した後、塩化カルシウム、金属ナトリウムで乾燥させ、蒸留した。

2.2.4 トルエン (bp=110.6°C)

不純物として主にチオフェンが含まれているので、市販の特級試薬をデカリンの場合と同様に硫酸洗浄してこれを除去し、塩化カルシウム、金属ナトリウムで乾燥させた後、蒸留した。

2.3 ゲルの生成方法およびゲル融点の測定方法

ゲルは各溶媒について、次のようにして作った。まず、Fig. 1に示したガラス管(長さ35 cm, 内径1 cm)の一端を封じたものの中に、所定の濃度になるように試料と溶媒(5 ml)を量り入れ、重さ30 mg(直径2 mm)のスチールボールを入れた後、ガラス管の上部を封じる。そして、適当な大きさの磁石を用いて、封管の外側からスチールボールを上方へ移動させ、封管の上部に磁石とともに固定する。このような封管を数種類の濃度についてあらかじめ作っておく。次に、この封管をグリセリン浴中に浸し、各溶媒の沸点付近で試料を一旦完全に溶解させた後、室温で5分間放冷し、100°Cの湯浴中で25分間加熱する。最後に、30°Cの恒

Table 1. Physical properties of isotactic polypropylene samples*

| Sample | Density (gcm ⁻³) | $M_w \times 10^{-4}$ (GPC) | $M_n \times 10^{-4}$ (GPC) | α (%) | T_m^0 (°C) | M_w/M_n |
|--------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------|
| PP-1 | 0.900 | 38.6 | 6.9 | 34.2 | 157.8 | 5.6 |
| PP-2 | 0.901 | 28.0 | 4.8 | 35.6 | 157.9 | 5.8 |
| PP-3 | 0.899 | 50.1 | 8.8 | 26.6 | 157.3 | 5.7 |
| PP-5 | 0.900 | 31.8 | 5.1 | 35.3 | 158.3 | 6.2 |
| PP-6 | 0.901 | 25.8 | 4.0 | 35.2 | 158.0 | 6.5 |

* M_w and M_n , weight-average and number-average molecular weights determined by GPC; α , degree of crystallinity determined by DSC; T_m^0 , melting temperature determined by DSC.

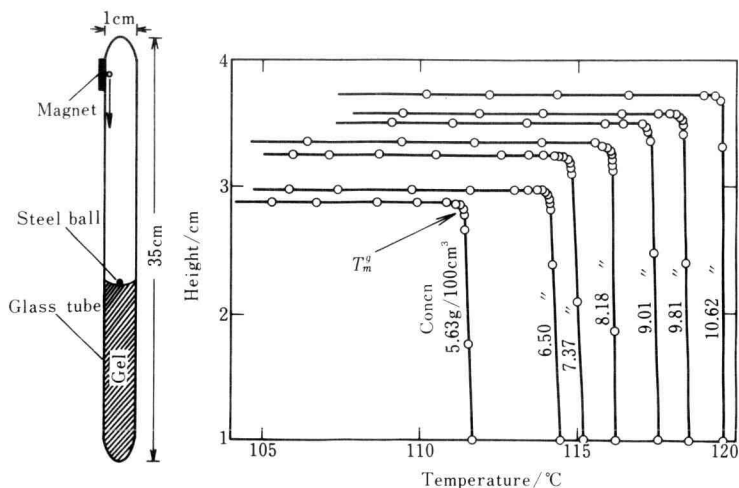


Fig. 1. An apparatus for measurement of gel-melting temperature and examples of the data³⁹⁾ obtained by the ball-drop method: system, PP-1—tetralin gel. The height of a steel ball (ca. 30 mg weight with 2 mm diameter) from a reference level was recorded by a cathetometer at a selected temperature and the temperature at which the horizontal and vertical straight lines intersected was taken as the gel-melting temperature T_m^g at each concentration.

温槽中で16時間静置して封管内にゲルを形成させた。

このようにして作ったゲルの上部に、あらかじめ固定しておいたスチールボールを、磁石により静かに乗せた後(Fig. 1 参照), 約0.1 °C/minの昇温速度で油浴(熱媒には, ポリエチレングリコールを使用した)の温度を上昇させ, 下方へ移動(落球)するスチールボールの高さをカセットメーターで順次計測しながら, その時の温度とともに記録した。その一例を Fig. 1 に示す。最初, スチールボールは図のように一定の高さを保持するが, ゲルの融点付近で急激に降下し始める。そして, 図に示した水平と垂直の2本の直線の交点の温度を, その濃度におけるゲルの融点と定義した。測定は同一濃度のものについて数回繰り返し, それらの平均値をゲルの融点として以下の解析に使用した。なお, 各濃度におけるゲル融点の再現性の範囲は約±1°C以内であった。以上のようなスチールボールを用いたゲル融点の測定方法は一般に落球法(ball-drop method)と呼ばれているもので, 現在広く行われている方法の1つである。ゲル融点の測定には, 落球法の他に転倒法(test tube tilting method)があり, この方法は封管を逆様にしてゲルが流れ出すかどうかでその融点を判定するものである。なお, 落球法や転倒法により決定されるゲルの融点はいずれも機械的なゲル

の融点(mechanical gel-melting temperature)と呼ばれている。

2.4 ゲルの融点におよぼすスチールボールの大きさの影響

ゲルの融点を落球法や転倒法により測定した場合, いずれの方法においても長所と短所がある。落球法による場合は, “スチールボールがゲルの上部に乗っている状態”をゲルと定義し, 一方, 転倒法の場合は, “試験管を逆様にしても流動化しない状態”をゲルと定義している。しかし, ゲルの融点は, その濃度において本来一義的に決定されるものであるから, 測定方法による依存性があるはずではないはずである。落球法において特に問題となるのは, スチールボールの大きさである。そこで我々は, スチールボールの直径を0.8 mm, 1.5 mm, 2 mm, 3 mm, 4 mm, 5 mm と変えて同一濃度でゲルの融点を測定し, 更に転倒法との測定結果と比較して, スチールボールの大きさがゲルの融点にあまり大きな影響をおよぼさないものを選び出した。

Fig. 2 に落球法により決定したゲルの融点 T_m^g (°C) とスチールボールの直径 D (mm) との関係を示した。なお, 比較のために転倒法によるゲル融点の測定結果も図中に示してある。試料は分岐低密度ポリエチレン

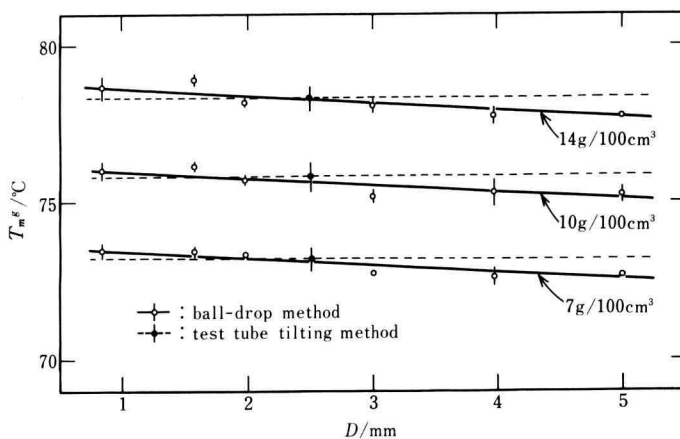


Fig. 2. Dependence of the size (diameter D) of a steel ball on gel-melting temperature T_m by the ball-drop method and the comparison between the data obtained by the ball-drop method and those by the test tube tilting method: system, branched low density polyethylene-tetralin gel; weight-average molecular weight, $M_w = 16.1 \times 10^4$.

ーテトラリン系ゲルで、重量平均分子量 M_w が 16.1×10^4 のものである。この図を見ると、スチールボールの直径が大きくなるのにつれて、ゲルの融点は低くなる傾向を示すが、直径が2 mm程度以下のものであれば転倒法との測定結果ともよく一致することがわかる。以上のような理由で、ゲル融点の測定には直径2 mm (重さ30 mg) のスチールボールを使用した。

2.5 偏光顕微鏡および電子顕微鏡によるゲルの観察

結晶性のポリマーであるアイソタクチックポリプロピレンはゲル中に微結晶を形成している。そこで、ゲル中に生成する微結晶のモルホロジーを調べるために顕微鏡観察を行った。用いた顕微鏡はオリンパス光学工業(株)製のシステム偏光顕微鏡BHA-P型と明石製作所(株)製の走査型電子顕微鏡ALPHA-10型である。電子顕微鏡用試料は次のようにして作った。まず、封管内に形成したゲルを凍結乾燥器(東京理化工機(株)製FD-5型)で十分に乾燥させた後、真鍮製試料台に両面テープで固定し、イオンスパッタリング装置でその表面に金を蒸着させた。

2.6 X線広角散乱(WAXS)測定

アイソタクチックポリプロピレンのゲル中に生成する微結晶が、今まで知られている希薄溶液や熔融物から結晶化した微結晶と構造が同じものであるかどうか

を調べるために、X線広角散乱測定を行った。用いたX線発生装置およびゴニオメーターは理学電機(株)製のRU-200型である。X線は銅の K_α 線(波長 $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$)で、強度は50 kV, 100 mAで測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 ゲル融点と溶液濃度・分子量との関係

実験に使用したアイソタクチックポリプロピレン(重量平均分子量の範囲は $25.8 \times 10^4 \sim 50.1 \times 10^4$)はデカリン、テトラリン、トルエン、*o*-キシレン中で熱可逆ゲルを形成することがわかった。ゲルを形成した濃度領域は、約4 g/100 cm³以上の準濃厚溶液の領域で、ポリエチレンがゲル化する場合(約1 g/100 cm³以上)と比較すれば⁴⁸⁾、アイソタクチックポリプロピレンは有機溶媒中でゲルを形成しにくいという点に大きな特徴がある。そして、溶液濃度が4 g/100 cm³以下の濃度領域ではまったくゲルを形成せず、ポリマーは結晶状の沈殿となって溶液から分離した。

溶液濃度 C (g/100 cm³) とゲル融点 T_m (°C) との測定結果の1例をトルエンを溶媒とした場合についてFig. 3に示した。この図を見ると、ゲルの融点はいずれの試料についても、濃度の増加につれて徐々に上昇する傾向を示す。このような傾向は既に報告したポリエチレンのゲルの場合と同様であるが³⁶⁻³⁸⁾、ポリエチレンのゲルと比較して特徴的な事は、Fig. 3に示した濃

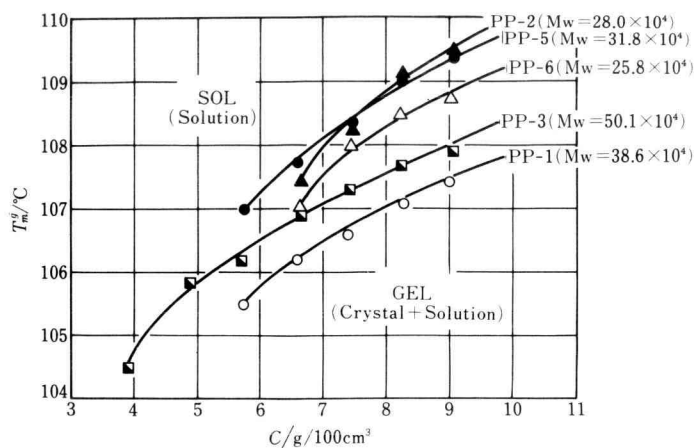


Fig. 3. An example of the relation between gel-melting temperature T_m^g (°C) determined by the ball-drop method and polymer concentration C (g/100 cm³) for isotactic polypropylene-toluene gels: M_w , weight-average molecular weight (see Table 1).

度領域 (4~10 g/100 cm³) において、分子量がそれぞれかなり異なった試料について同一濃度でその融点 T_m^g を比較した場合 (例えば、PP-3 と PP-6 との比較), ゲルの融点の差はほとんどなく、たかだか 1°C 程度の範囲内で変化しているにすぎないことである。そして、すべてのゲル全体について同一濃度で比較しても、ゲル融点の変化は 2°C 以内である。しかも、分子量が大きい試料 (PP-3) のゲル融点が必要しも高くなる傾向を示さない。

著者らはこれまでに、結晶性のポリマーである分岐低密度ポリエチレンや直鎖低密度ポリエチレンが有機溶媒中で作るゲルの網目の架橋点は微結晶であると考え、ゲルの融解現象を、架橋点を構成する微結晶の融解であるという立場でとらえてきた^{41,42)}。このような考え方から判断すれば、今回使用した試料は分子量は異なるが、結晶化度 α や試料(固体)の融点 T_m^g (Table 1 参照) の値が比較的よく似ていること、更に、アイソタクチックポリプロピレンはその分子鎖中にメチル基の立体構造の変化に基づく構造上の不均一性はあるものの、ポリエチレンに比較して結晶成長を大きく妨げる短鎖並びに長鎖分岐がないために、ゲルの構造が試料によらずほとんど同じものとなり、その結果、ゲルの融点の差も比較的小さくなるものと考えられる。

Eldridge と Ferry は、重量平均分子量が 3.3×10^4 ~ 7.2×10^4 のゼラチンについて一連のゲルの実験を行い、ゼラチンのゲル化は 2 分子が会合して架橋点を作ることによって起こると仮定して、ゲル中のポリ

マーの体積分率 V_2 とゲルの融点 $T_m^g(K)$, 更にポリマーの重量平均分子量 M_w とゲルの融点 $T_m^g(K)$ との間に、それぞれ次のような関係式を提出した²⁹⁾。

$$1/n V_2 = \Delta H_m / RT_m^g + (\text{const.})_1 \quad (1)$$

$$1/n M_w = \Delta H_m / 7RT_m^g + (\text{const.})_2 \quad (2)$$

ここで、 ΔH_m は 1 モルの架橋点を融解させるために系が吸収する熱量 (エンタルピー) で、 R は気体定数である。(1) 式と (2) 式を組み合わせると、次式が得られる²⁹⁾。

$$1/n V_2 M_w = 8\Delta H_m / 7RT_m^g + (\text{const.})_3 \quad (3)$$

これらの関係式は、多くの天然高分子ゲルや合成高分子ゲルの融点によく合うということがこれまで多くの研究者により実験的に確かめられている。

一方、三重大大学の高橋らはポリ塩化ビニル、エチレンービニルアセテートコポリマー、ポリビニルアルコールなどの結晶性ポリマー (ただし、結晶性はポリエチレンやアイソタクチックポリプロピレンに比較すると非常に悪い) について多くのゲルの実験を行い、結晶性の直鎖高分子がその分子鎖中に何らかの共重合性をもつならば、ポリマーは適当な溶媒中でゲルを形成し、そのゲルの網目の架橋点は微結晶であるとして、Flory の融点降下の式⁴⁹⁾ から、ゲルの融点とポリマーの濃度、および分子量との関係を示す理論式を熱力学的に導いた²⁹⁾。彼らの考え方の基本にあるものは、高分子鎖が組成および立体構造的に共重合性をもつなら

ば、分子中の構造上の不均一性のために結晶成長が妨げられてゲルを形成するというものである。彼らの理論によると、ゲルの融点 T_m^g は次式で表される。

$$1/T_m^g = A - B \cdot \ln V_2 N \quad (4)$$

ただし、

$$\left\{ \begin{aligned} A &= \frac{\xi}{\xi \Delta h_u + \xi B' V_A - 2\sigma_{ec}} \\ &\times \left(\frac{\Delta h_u}{T_m^0} + \frac{R V_A}{V_1} - R \ln X_A \right) \end{aligned} \right. \quad (5)$$

$$\left\{ \begin{aligned} B &= \frac{R}{\xi \Delta h_u + \xi B' V_A - 2\sigma_{ec}} \end{aligned} \right. \quad (6)$$

ここで、(5) 式と (6) 式の中のパラメーターは次のような意味をもつ。

T_m^g , 実測したゲルの融点 (K);

ξ , ゲル中の微結晶を構成するエチレン単位の長さ;

Δh_u , 微結晶を構成するエチレン単位の融解熱 (cal mol⁻¹);

B' , 高分子-溶媒間の相互作用パラメーター

$x_1 = B' V_1 / RT$ によって定義される凝集エネルギー密度 (cal cm⁻³);

σ_{ec} , 結晶シーケンス当たりの末端界面自由エネルギー (cal mol⁻¹);

T_m^0 , ポリマーの融点 (K);

V_A , 結晶単位のもル体積 (cm³mol⁻¹);

V_1 , 溶媒のもル体積 (cm³mol⁻¹);

V_2 , ゲル中のポリマーの体積分率;

X_A , ポリマー中の結晶単位のもル分率;

N , ポリマーの重量平均重合度;

R , 気体定数 (1.987 cal mol⁻¹K⁻¹).

Eldridge と Ferry は分子同士の接触 (会合) によってゲルの架橋点ができるとして (3) 式を導き、一方高橋らは微結晶によってゲルの架橋点ができるとして (4) 式を導いているが、(3) 式と (4) 式を比較すると両者の式はいずれも、“ゲルの融点 (絶対温度) の逆数”は“ゲル中のポリマーの体積分率と分子量との積の対数”に比例することを意味している。そして、更に (4) 式において、ポリマーの重量平均重合度 N は各試料によって一定値となるので、(4) 式は次のように変形できる。

$$1/T_m^g = C - B \cdot \ln V_2 \quad (7)$$

ただし、

$$C = A - B \cdot \ln N \quad (8)$$

つまり、(7) 式と (1) 式とは同様な関係式で、“ゲルの融点の逆数”は“ゲル中のポリマーの体積分率の対数”に比例することを意味している。

そこで、実測したアイソタクチックポリプロピレンのゲル融点を使い、 $1/T_m^g$ と $\ln V_2$ とのプロット ((1) 式と (7) 式), 更に $1/T_m^g$ と $\ln V_2 N$ とのプロット ((3) 式と (4) 式) を行った。これらの関係をすべての溶媒について Fig. 4 と Fig. 5 にそれぞれ示した。これらのグラフを見ると、すべての試料のゲル融点の逆数はデ

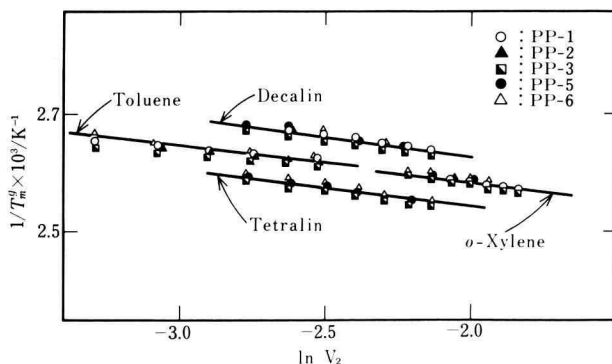


Fig. 4. Relation between the reciprocal absolute gel-melting temperature $1/T_m^g$ (K⁻¹) and logarithm of the volume fraction $\ln V_2$ of a polymer in an isotactic polypropylene gel⁴⁴⁾ constructed according to eqs. (1) and (7): V_2 , volume fraction of a polymer in a gel.

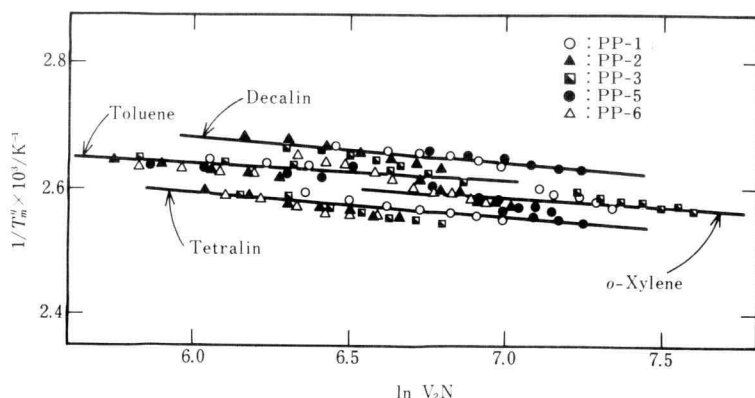


Fig. 5. Plots of $1/T_m^g$ (K^{-1}) vs. $\ln V_2 N$ for isotactic polypropylene gels constructed according to eqs. (3) and (4): T_m^g , absolute gel-melting temperature; V_2 , volume fraction of a polymer in a gel; N , weight-average degree of polymerization of a polymer.

カリン, トルエン, *o*-キシレン, テトラリンの各溶媒ごとに, 1本の直線上にプロットされていることがわかる。試料に無関係に各溶媒ごとに1本の直線になるのは, Fig. 3で説明したように, アイソタクチックポリプロピレンのゲル融点は試料が異なってもその変化に, あまり大きな差がないためである。

したがって, Fig. 4とFig. 5のプロットから確実に言えることは, アイソタクチックポリプロピレンのゲル融点も現象論的には今まで知られているゲルと同様に, $1/T_m^g$ と $\ln V_2$, 更に, $1/T_m^g$ と $\ln V_2 N$ との間に1本の直線関係が成立するということである。しかし, これらのプロットからアイソタクチックポリプロピレンのゲル化のメカニズムを考察することはできない。

3.2 ゲルを形成する最低濃度 C^* と高分子鎖が重なり合う濃度 C_0 との比較

アイソタクチックポリプロピレンのゲル化が高分子鎖同士の接触によって起こるのか, あるいは微結晶がゲル網目の架橋点となってゲル化するかといったゲル化のメカニズムを考察する場合, 溶液中で高分子鎖が重なり合い始める濃度 C_0 とゲルを形成する最低の濃度 C^* (critical gelation concentration) との比較が1つの有用な手段であると思われる。そこで, アイソタクチックポリプロピレンの分子鎖が有機溶媒中で重なり合う濃度 C_0 の推算を行った。

希薄溶液中で, 高分子鎖が重なり合う濃度 C_0 (g/cm^3) は一般に次式で与えられる⁵⁰⁾。

$$C_0 = \frac{3M}{4\pi \langle S^2 \rangle^{3/2} N_A} \quad (9)$$

ここで, M は分子量, $\langle S^2 \rangle$ は高分子鎖の2乗平均回転半径, N_A はアボガドロ数である。 θ 溶媒中では高分子鎖はガウス鎖(理想鎖)としてふるまうので, $\langle S^2 \rangle$ の M となり, (9) 式は近似的に

$$C_0 \sim M^{-1/2} \quad (10)$$

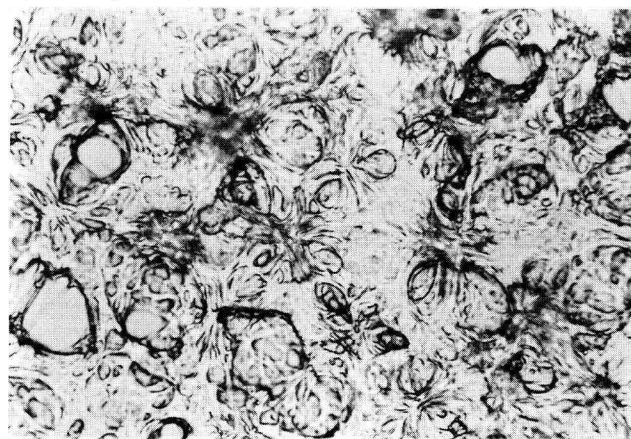
となる⁵¹⁾。本実験において, アイソタクチックポリプロピレンをゲル化させる温度は, アイソタクチックポリプロピレンのトルエンや *o*-キシレンなどの溶液に対して貧溶媒に相当し, この場合の高分子鎖は理想鎖としてふるまうと考えられるので, (10)式が近似的に適用できるものと思われる。(10)式の M の値には Table 1に示した重量平均分子量 M_w の値を使用した。このようにして推算した C_0 の値を, 実験的に決定したゲル形成最低濃度 C^* の値とならべて Table 2に示した。なお, C^* の決定は各試料-溶媒系について $0.1 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ 間隔で試料溶液を作ってゲル化させ, 直径 2 mm のスチールボールがゲルの表面に乗るか否かで判定した。

Table 2に示したデータを見ると, いずれの溶媒についてもゲル形成最低濃度 C^* は, 高分子鎖が重なり合う濃度 C_0 (推算にはかなりの近似が含まれているが)よりはるかに高濃度であることがわかる。つまり, アイソタクチックポリプロピレンのゲル化は, 単に高分子鎖同士が重なり合う程度の濃度では決して起こらず, それよりもはるかに高濃度にならないとゲル化が

起こらないことを意味している。この結論は非常に重要であると考えられる。ところが最近, Tan らは非晶性ポリマーであるアタクチックポリスチレンが二硫化炭素中で熱可逆ゲルを形成し, しかもゲル形成のための最低濃度が高分子鎖が, 重なり合い始める濃度には

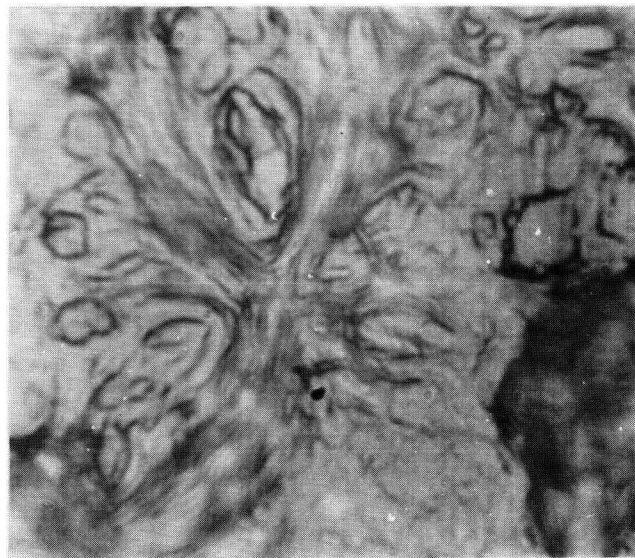
ほぼ等しいことを報告している⁴⁵⁾。したがって, アタクチックポリスチレンのゲル化は高分子鎖同士の接触によって起こるものと考えられ, アイソタクチックポリプロピレンのゲル化の場合と比較すれば, そのメカニズムが異なるものと結論できる。

PP-2-*o*-Xylene, 0.3g/100cm³
(Phase separation)



(a)

20 μm



(b)

5 μm

Fig. 6. Photographs of sheaf-like crystals formed in the vicinity of the concentration C_0 at which polymer coils begin to overlap with each other, which were taken by an ordinary microscope: system, PP-2-*o*-xylene at 0.3 g/100 cm³; (b), close-up of (a). This system did not convert to a gel but phase separation took place.

Table 2. Values of C^* and C_0 for isotactic polypropylenes*

| Sample | C^* , g/100 cm ³ | | | | C_0 , g/100 cm ³ |
|--------|-------------------------------|---------|----------|------------------|-------------------------------|
| | Toluene | Decalin | Tetralin | <i>o</i> -Xylene | |
| PP-1 | 5.7 | 5.8 | 6.0 | 5.9 | 0.16 |
| PP-2 | 6.6 | 6.0 | 6.2 | 6.0 | 0.19 |
| PP-3 | 3.8 | 4.5 | 4.8 | 5.8 | 0.14 |
| PP-5 | 5.7 | 4.8 | 4.9 | 5.9 | 0.18 |
| PP-6 | 6.5 | 6.1 | 6.2 | 6.0 | 0.19 |

* C^* , the minimum polymer concentration required for gel formation, *i.e.*, the critical gelation concentration (CGC); C_0 , the concentration at which polymer coils begin to overlap with each other, which was estimated by eq. (10).

3.3 微結晶のモルホロジー

我々は前節で、アイソタクチックポリプロピレンのゲル化は高分子鎖同士が重なり合う濃度 C_0 では決して起こらないことを報告した。そこで、ゲルは微結晶からできていると考え、濃度 C_0 の近傍（相分離領域）とゲルを形成した濃度領域での微結晶のモルホロジー

を観察した。

Fig. 6 に PP-2-*o*-キシレンの 0.3 g/100 cm³ の系について、通常の光学顕微鏡により撮影した微結晶の写真を示す。なお、図中の (b) の写真は (a) の写真を更に高倍率で撮影したものである。この系は、高分子鎖が互いに重なり合う濃度 C_0 の近傍のもので、ゲルを形成せず相分離を起こした系である。この写真を

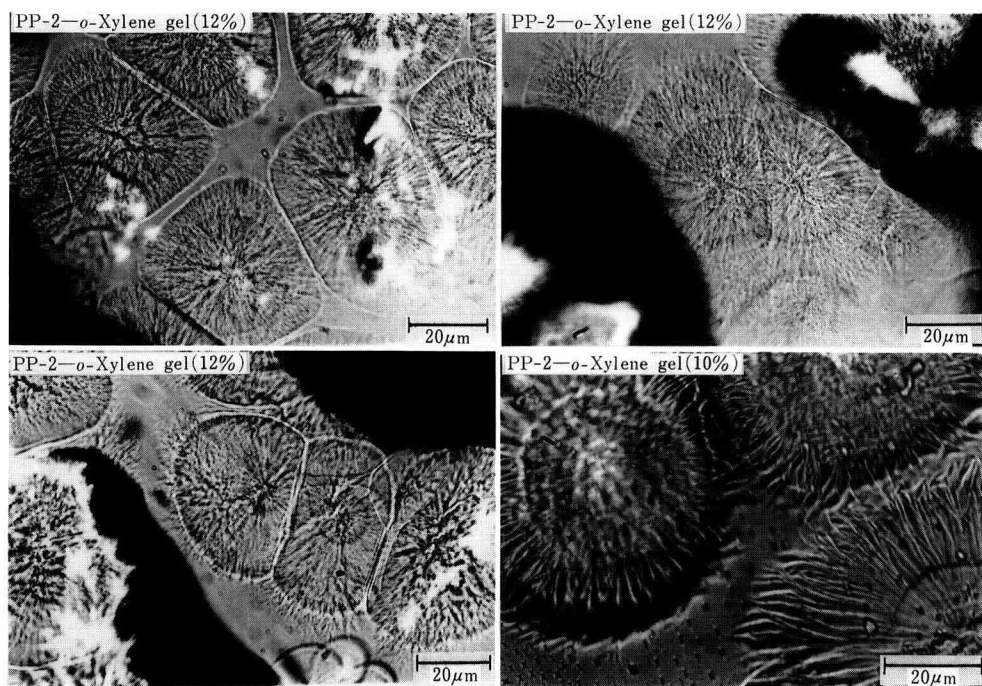


Fig. 7. Photographs of spherulites formed in a gel, which were taken by an ordinary microscope through a glass tube where the gel was formed. A large number of spherulites which were in contact with each other were observed.

PP-2-*o*-Xylene Gel, 10g/100cm³

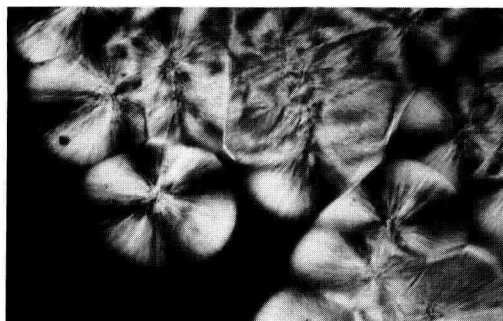


Fig. 8. An example of photograph of spherulites formed in a gel, which were taken by a polarizing microscope with crossed nicols through a glass tube where the gel was formed. The typical spherulitic pattern with a four-leaf clover as well as the Maltese cross was clearly observed.

見ると、束状(sheaf-like)の球晶核が数多く観察でき、濃度 C_0 の近傍では既にアイソタクチックポリプロピレンの結晶化が起こっていることがわかる。それゆえ、アイソタクチックポリプロピレンの場合、高分子鎖同士の重なり合い（接触）は、高分子が結晶化するための必要条件であるが、ゲル形成のための十分条件ではないと言える。

一方、Fig. 7はFig. 6よりも更に高濃度のPP-2-*o*-キシレン系について撮影した微結晶の写真で、この系はゲルを形成したものである。顕微鏡はFig. 6の場合と同じ通常の光学顕微鏡であるが、ゲル中に生成した微結晶の本来の姿を観察するために、アンプルよりゲルを取り出さずに、直接アンプルを通して撮影したもので、アンプルの壁面近くの微結晶の様子である。また、Fig. 8はFig. 7と同じ系（濃度は10 g/100 cm³）のゲル中に生成した微結晶を偏光顕微鏡の直交ニコル下で、アンプルを通して直接撮影したもので、典型的な球晶パターンを示すマルテゼクロス（十字の暗帯）

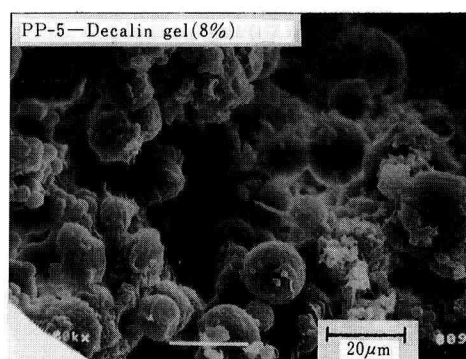
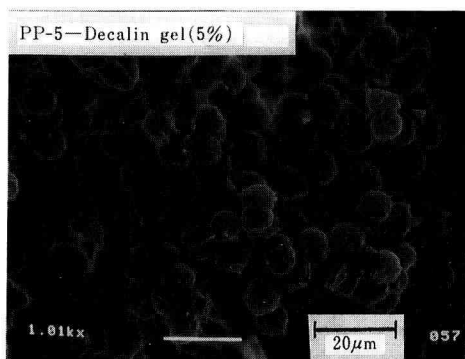
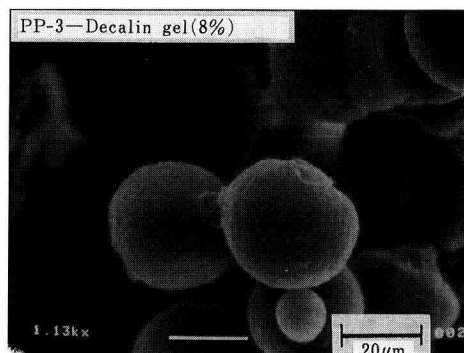
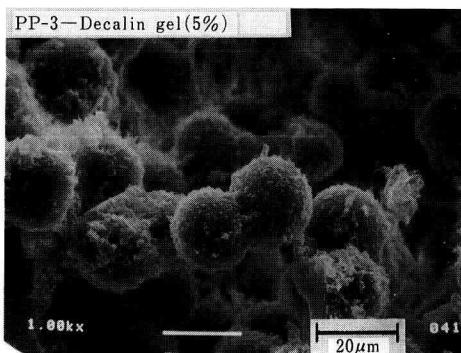


Fig. 9. Photographs of spherulites formed in a gel, which were taken by a scanning electron microscope (SEM).

が明瞭に確認できる。それゆえ、ゲル中に生成する微結晶は球晶であることがわかる。しかも、Fig. 7 と Fig. 8 の写真を見ると、ゲル中では、大きく成長した球晶同士が互いに重なり合ったり、結合し合ったりしている様子が観察できる。

ゲル中に生成した球晶の形態を更に詳細に調べるために、走査型電子顕微鏡による観察を行った。その様子を Fig. 9 に示す。これらの写真は、PP-3~デカリン系ゲル、 $5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ (ゲル形成最低濃度 C^* の近傍) と PP-3~デカリン系ゲル、 $8 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ 、更に、PP-5~デカリン系ゲル、 $5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ (ゲル形成最低濃度 C^* の近傍) と PP-5~デカリン系ゲル、 $8 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ である。これらの写真を見ると、ゲル中に生成した微結晶はほぼ完全な球状形態をもつ球晶であることがよりいっそう明白である。しかも、濃度が上昇すると球晶も大きくなる様子が確認できる。

3.4 ゲル化のメカニズムとゲルの構造

ゲル中に生成した微結晶のモルホロジーからアイソタクチックポリプロピレンのゲル化のメカニズムとゲルの構造を考察すると、高分子鎖が溶液中で重なり合い始める濃度 C_0 の近傍では Fig. 6 に示したように、球晶への成長の前段階である束状結晶が見られる。したがって、この程度の濃度では結晶化は起こっているが、系は相分離を起こし、ゲル化は起こらない。とこ

ろが、 $4 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ 以上の高濃度領域でゲルを形成した系のモルホロジーを観察すると、大きく成長したほぼ完全な球状形態をもつ球晶同士が互いに接触したり、結合し合ったりしている様子が見られる。

それゆえ、濃度が上昇するにつれて、球晶の数や大きさも増大し、やがて C^* 近傍の系内では球晶同士が接触したり、結合し合ったりして系全体が球晶でうめつくされるようになる (Fig. 7~Fig. 9 参照)。この時、球晶がゲルの網目の架橋点となって、溶液から球晶が分離することなく、系全体がゲル化するものと思われる。したがって、球晶がゲルの三次元網目構造の架橋点を構成し、球晶間のすき間にポリマー溶液を閉じ込めてゲルを形成しているものと考えられる。それゆえ、アイソタクチックポリプロピレンのようなポリオレフィンが有機溶媒中で作るゲルは、Fig. 3 に示したように熱力学的には三次元網目構造を形成する結晶相と、その中に閉じ込められた溶液相との二相平衡であると考えられる。

3.5 ゲル中に生成する球晶の光学的性質およびその結晶構造

アイソタクチックポリプロピレンのゲル中に生成する球晶の光学的性質を調べるために、レターデーション (retardation) が 530 nm の鋭敏色検板を用いて、球晶の偏光顕微鏡観察を行った。その写真の 1 例を Fig.

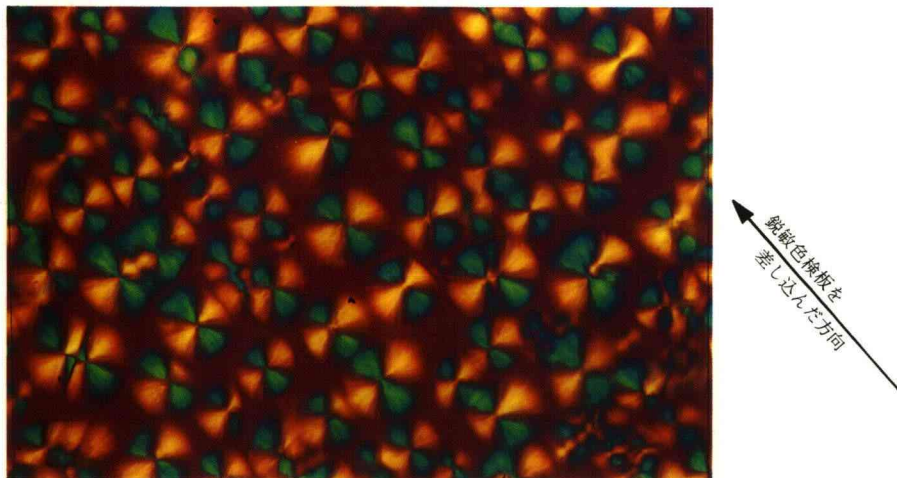


Fig. 10. An example of photograph of spherulites formed in PP-2-*o*-xylene gel at $7 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$, which was taken by a polarizing microscope with crossed nicols after inserting the sensitive colour plate with retardation 530 nm .

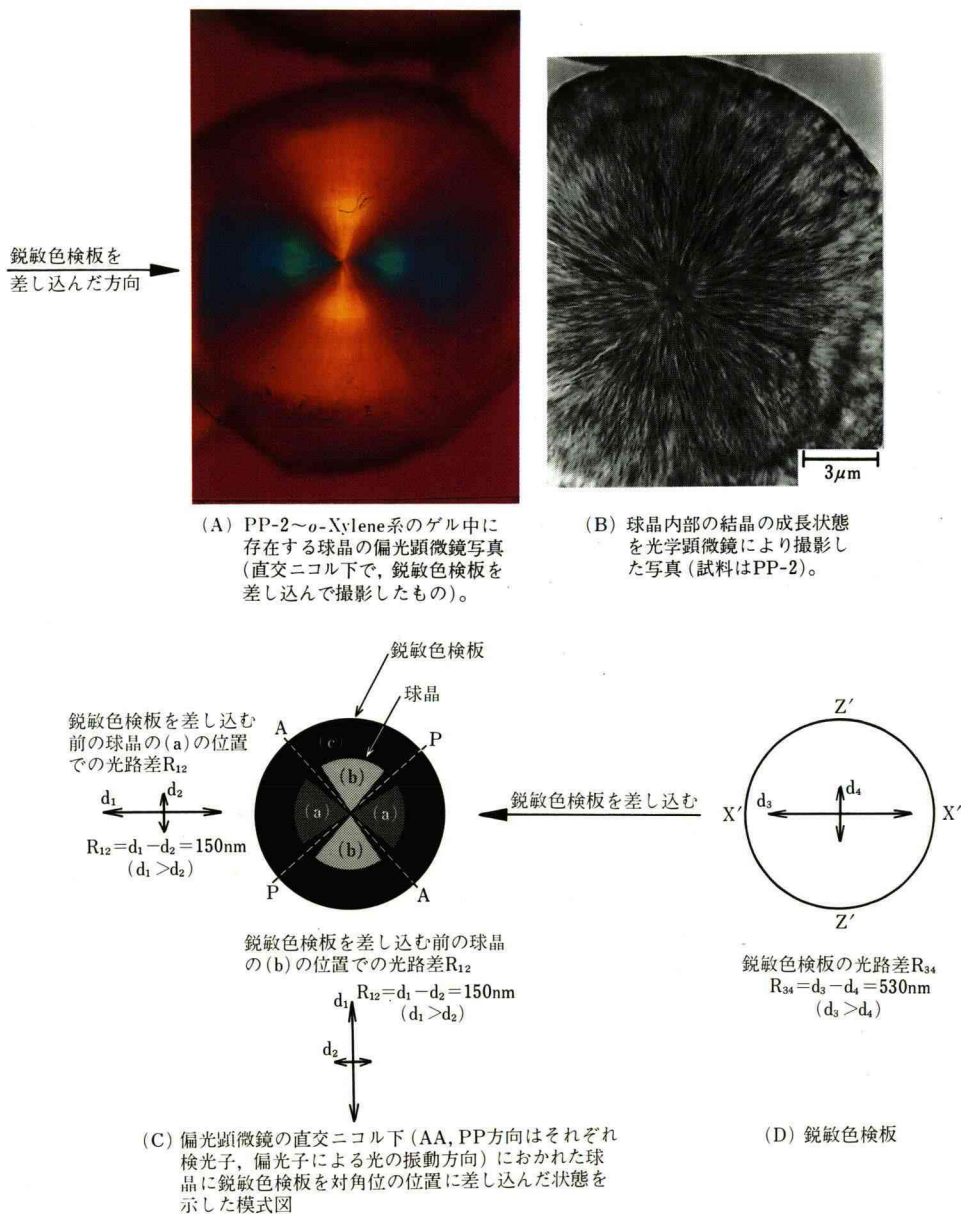


Fig. 11. Examples of photographs of spherulites (A and B) formed in PP-2-*o*-xylene gel at 7 g/100 cm³ and schematic drawing of spherulite (C) and the sensitive colour plate (D): (A), close-up of spherulite shown in Fig. 10; (B), internal structure of spherulite shown in (A).

10 と Fig. 11 (A) に示した。この写真はいずれも PP-2-*o*-キシレン系、7 g/100 cm³ のゲルの一部をスライドガラス上に乗せ、カバーガラスでゲルを保護した後、偏光顕微鏡の直交ニコル下で、対角位 (直交ニコルに

対して 45°) の位置へ鋭敏色検板を差し込んで撮影したものである。なお、Fig. 11 (A) は Fig. 10 に見られる球晶を更に高倍率で撮影したものである。

これらの写真を見ると、すべての球晶は鋭敏色検板

を差し込んだ方向に青紫色の干渉色をもつ球晶であることがわかる。偏光顕微鏡の直交ニコル下で、鋭敏色検板のみを差し込んで顕微鏡をのぞくと、鮮かな紅色が見られる。この紅色は鋭敏色検板のもつレターデーション 530 nm の干渉色である。したがって、Fig. 10 の球晶間のすき間に見られる紅色は鋭敏色検板による干渉色で、球晶間のすき間には微結晶(光学的異方体)が存在していないことがわかる。なぜ、Fig. 10 に見られるような干渉色が球晶に現われるかの模式図を Fig. 11 (C, D) に示した。

Fig. 11 (A)に見られる球晶を、鋭敏色検板を取り除き、更に、偏光を解除して観察すると、Fig. 11 (B)に示したように球晶内部は核を中心にしてラメラ晶が回転しながら放射状に伸びて成長している様子がうかがわれる。それゆえ、アイソタクチックポリプロピレンのゲル中に生成した球晶はほぼ球対称で、複屈折は球晶内部の半径方向の屈折率と、それに直角な接線方向の屈折率とで決まるはずである。しかも、両方向の屈折率差によるレターデーションが球晶内部に存在するはずである。そこで、コンペンセーターを使用して、球晶内部で互いに振動方向が直交する2つの偏光波 d_1 と d_2 (Fig. 11 (C)) の光路差(レターデーション) R_{12} を測定したところ、 $R_{12}=d_1-d_2=150$ nm であった。つ

まり、球晶内部では、接線方向を通りぬける光(d_2)の方が、半径方向を通りぬける光(d_1)より、距離として 150 nm おくれることを意味する。一方、Fig. 11 (D)に模式的に示した鋭敏色検板においては、 $X'-X'$ 方向の光(d_3)の方が $Z'-Z'$ 方向の光(d_4)より速く進み、その光路差 R_{34} は $R_{34}=d_3-d_4=530$ nm である。

したがって、光路差 530 nm をもつ鋭敏色検板を先ほどの球晶に重ねると、Fig. 11 (C) に示した球晶の (a) の位置での光路差 R_a は

$$R_a=(d_1+d_3)-(d_2+d_4)=R_{12}+R_{34}=680 \text{ nm} \quad (11)$$

となる。一方、球晶の (b) の位置での光路差 R_b は

$$R_b=(d_2+d_3)-(d_1+d_4)=R_{34}-R_{12}=380 \text{ nm} \quad (12)$$

となる。そこで、坪井の干渉色図表から⁵²⁾、 $R_a=680$ nm と $R_b=380$ nm のレターデーションをもつ干渉色の色を調べると、 $R_a=680$ nm の干渉色は青紫色で、 $R_b=380$ nm の干渉色は橙色であることがわかる。これらの2種類の色はまさに Fig. 10 や Fig. 11 (A) に示した実際の球晶に見られる色とよく一致する。なお、Fig. 11 (C) に示した球晶の外側の (c) の位置での色は、鋭敏色検板のみによる紅色の干渉色である。ここで注意しなければならないことは、干渉色は種々の単色光が混

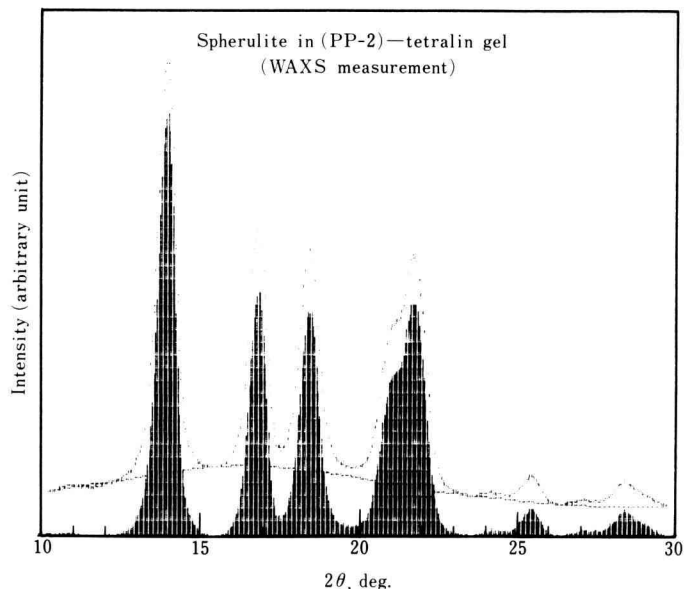


Fig. 12. Typical diffraction pattern of spherulite in PP-2-tetralin gel by the wide-angle X-ray diffraction (WAXS) measurement.

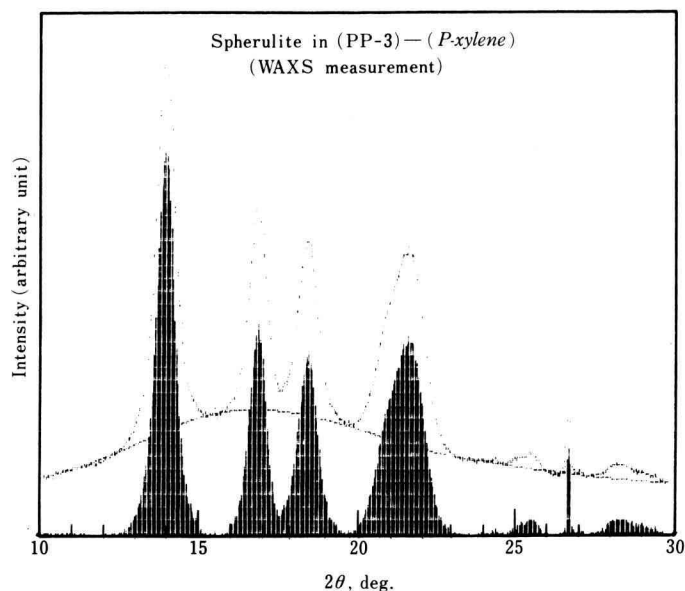


Fig. 13. Typical diffraction pattern of spherulite in PP-3-*p*-xylene gel by the wide-angle X-ray diffraction (WAXS) measurement.

Table 3. Results of WAXS measurement of spherulites in isotactic polypropylene gel*

| | Spherulite obtained from PP-2 in tetralin gel at 8 g/100 cm ³ | Spherulite obtained from PP-3 in <i>p</i> -xylene gel at 8 g/100 cm ³ |
|---------------|---|---|
| d_{110} (Å) | 6.3 | 6.3 |
| L_{110} (Å) | 120 | 114 |
| d_{040} (Å) | 5.3 | 5.3 |
| L_{040} (Å) | 130 | 133 |

* d_{110} and d_{040} , spacings of $\langle 110 \rangle$ and $\langle 040 \rangle$ planes of spherulite, respectively; L_{110} and L_{040} , thicknesses in $\langle 110 \rangle$ and $\langle 040 \rangle$ directions of spherulite, respectively.

合した場合に現われる色（混色）であって、通常の単色光による色（単色）ではないということである。球晶が示す複屈折の正負は、結晶化の条件によって異なることが知られているが、本実験により得たアイソタクチックポリプロピレンのゲル中に生成した球晶は、接線方向の屈折率の方が、半径方向の屈折率より大きく、光学的に負の複屈折を示す球晶であることがわかる。

3.6 X線広角散乱測定によるゲル中に生成した球晶の構造解析

アイソタクチックポリプロピレンの球晶は、X線による構造解析から α 型、 β 型、 γ 型、スメチカ型の4型態に分類されている⁵³⁾。そこで、ゲル中に生成した球晶のX線広角散乱測定を行った。その回折パターンをFig. 12とFig. 13に示した。Fig. 12はPP-2～テトラリン系、8 g/100 cm³のゲル中に生成した球晶の回折パターンで、Fig. 13はPP-3～*p*-キシレン、8 g/100 cm³のものである。Table 3に、これらの回折パターンから決定した球晶の構造を示す。表中の d_{110} 、 d_{040} はそれぞれ球晶の $\langle 110 \rangle$ 面、 $\langle 040 \rangle$ 面の面間隔で、 L_{110} 、 L_{040} はそれぞれ、球晶の $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 040 \rangle$ 方向の厚み（大きさ）である。これらのデータを見ると、いずれの球晶もほぼ同じ結晶構造を示し、しかもその型態は典型的な α 型結晶であることがわかる。

4. 結 論

アイソタクチックポリプロピレン準濃厚溶液の結晶・ゲル化の実験を行い、次の結論を得た。

(1) 立体規則性の結晶性ポリマーであるアイソタ

クチックポリプロピレンはデカリン、テトラリン、トルエン、*o*-キシレンなどの通常の有機溶媒中でゲルを形成し、しかもゾル-ゲル転移は熱可逆的である。重量平均分子量が $25.8 \times 10^4 \sim 50.1 \times 10^4$ 程度の試料について、ゲルを形成する濃度領域は約 $4 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ 以上の準濃厚溶液の領域で、それ以下の濃度領域ではポリマーは結晶状の沈殿となって溶液から分離する。

(2) ゲルを形成する最低濃度 C^* はいずれの試料-溶媒系についても、溶液中で高分子鎖が重なり合い始める濃度 C_0 よりはるかに高濃度である。つまり、アイソタクチックポリプロピレンのゲル化は、高分子鎖同士が単に接触する程度の濃度では起こらない。しかし、 C_0 の近傍では束状の結晶が観察でき、ポリマーの結晶化が既に起こっていることから考えると、アイソタクチックポリプロピレンの溶液中では、最初結晶化が起こり、その後、ゲル化が起こる。

(3) ゲル中には大きく成長したほぼ完全な球状形態をもつ球晶が見られる。しかも、これらの球晶は互いに重なり合ったり、結合し合ったりしていることから考えると、これらの球晶がゲルの三次元網目構造の架橋点を構成し、その結晶網目の中にポリマー溶液を閉じ込めてゲルを形成しているものと思われる。それゆえ、アイソタクチックポリプロピレンのゲルは熱力学的には三次元網目構造を形成する結晶相と、その中に閉じ込められた溶液相との二相平衡であると考えられる。

(4) ゲル中に生成する球晶は光学的に負の複屈折を示し、またその結晶構造は α 型である。

(5) ゲルの融点は溶液濃度の増加につれて徐々に上昇するが、試料が異なってもその変化に顕著な差は見られない(ゲル融点の分子量依存性があまりない)。したがって、Eldridge-Ferry のプロット ($1/T_m^0$ と $1/n V_2$ とのプロット)、更に、高橋・中村・香川のプロット ($1/T_m^0$ と $1/n V_2 N$ とのプロット) はいずれもよい直線性を示すが、各溶媒ごとにすべてのゲルは一本の直線となる。試料(分子量)が異なっても、ゲル融点にあまり差がないのは、今回使用した試料の結晶化度 α や融点 T_m^0 の値が互いによく似ているためと思われる。

謝 辞

本研究は、幾徳工業大学工業化学工学科昭和 59 年度卒研 生 田中正樹君、昭和 60 年度卒研 生 藤川 豊君・杉本盛正君、昭和 61 年度卒研 生 永井 浩君の諸君が

卒業研究として行った結果の積み重ねをまとめたものである。また、昭和電工株式会社大分研究所の茂木義博氏には試料の提供並びにキャラクター化を手伝っていただいた。これらの方々に対して、ここに記して深く感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry," Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1953, Chapter IX.
- 2) P.G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics," Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1979, Part A (Chapter V).
- 3) T. Tanaka, *Scientific American*, **244**, 124 (1981); T. Tanaka, *et al.*, *Phys. Rev. Letters*, **45**, 1636 (1980); 田中豊一, 高分子学会第 1 回高分子ゲル研究会講演要旨集, p. 15, 1986.
- 4) 入江正浩, 高分子, "光で動く高分子ゲル", **35**, 1099 (1986); 平佐興彦, 高分子, "熱応答高分子ゲル", **35**, 1100 (1986).
- 5) 南部昌生, 高分子, "高含水ゴム", **35**, 87 (1986).
- 6) 三橋重信・井口正俊, 高分子, "超高分子量ポリエチレンのゲル延伸", **34**, 94 (1985); 井口正俊, 高分子, "高強度・高弾性率高分子材料", **34**, 922 (1985); 伊藤泰輔, 高分子, "高弾性率・高強度繊維", **34**, 890 (1985).
- 7) 平井西夫, 日本化学雑誌, **72**, 837 (1951).
- 8) 中川鶴太郎, 日本化学雑誌, **72**, 390 (1951).
- 9) 中川鶴太郎・團野隆暉, 日本化学雑誌, **72**, 518 (1951).
- 10) 平井西夫, 日本化学雑誌, **73**, 65 (1952).
- 11) 平井西夫, 日本化学雑誌, **74**, 64 (1953).
- 12) 平井西夫, 日本化学雑誌, **74**, 235 (1953).
- 13) 平井西夫, 日本化学雑誌, **74**, 259 (1953).
- 14) 平井西夫, 日本化学雑誌, **74**, 347 (1953).
- 15) 平井西夫, 日本化学雑誌, **74**, 441 (1953).
- 16) 平井西夫, 日本化学雑誌, **74**, 539 (1953).
- 17) 平井西夫, 日本化学雑誌, **74**, 593 (1953).
- 18) 平井西夫・河本 滋, 日本化学雑誌, **74**, 810 (1953).
- 19) 平井西夫・西村範生, 日本化学雑誌, **75**, 248 (1954).
- 20) 平井西夫・妹尾節哉, 日本化学雑誌, **75**, 683 (1954).
- 21) H. Fujita, K. Ninomiya, and T. Homma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **25**, 376 (1952).
- 22) J.E. Eldridge and J.D. Ferry, *J. Phys. Chem.*, **58**, 992 (1954).

- 23) 小南次夫・内藤龍之介・小田中寿夫, 高分子化学, **12**, 218 (1955).
- 24) 高橋儀作・桜田一郎, 高分子化学, **13**, 502(1956).
- 25) 前田弘邦・河合 徹・柏木良治, 高分子化学, **13**, 193 (1956).
- 26) 大柳康治・松本昌一, 高分子化学, **15**, 348(1958).
- 27) 呉 祐吉・松沢秀二・中村和男, 高分子化学, **25**, 62 (1968).
- 28) 松沢秀二・桜田一郎, 高分子化学, **15**, 735(1958).
- 29) A. Takahashi, T. Nakamura, and I. Kagawa, *Polym. J.*, **3**, 207 (1972).
- 30) A. Takahashi, *Polym. J.*, **4**, 379 (1973).
- 31) A. Takahashi and S. Hiramitsu, *Polym. J.*, **6**, 103 (1974).
- 32) A. Takahashi, T. Kawaharada, and T. Kato, *Polym. J.*, **11**, 671 (1979).
- 33) E. Pines and W. Prins, *Macromolecules*, **6**, 888 (1973).
- 34) G.T. Feke and W. Prins, *Macromolecules*, **7**, 527 (1974).
- 35) M. Tokita, R. Niki, and K. Hikichi, *J. Chem. Phys.*, **83**, 2583 (1985).
- 36) H. Matsuda, M. Imaizumi, H. Fujimatsu, S. Kuroiwa, and M. Okabe, *Polym. J.*, **16**, 151 (1984).
- 37) M. Okabe, M. Isayama, and H. Matsuda, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **27**, 55 (1984).
- 38) M. Okabe, M. Isayama, and H. Matsuda, *Polym. J.*, **17**, 369 (1985).
- 39) 岡部 勝・松田英臣, 高分子論文集, **42**, 397(1985).
- 40) H. Matsuda, K. Muto, and M. Okabe, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **28**, 17 (1985).
- 41) M. Okabe, M. Isayama, and H. Matsuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4735 (1985).
- 42) 岡部 勝, 学位論文 (東京理科大学), 1986.
- 43) H. Matsuda, T. Inoue, and M. Okabe, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **29**, 33 (1986).
- 44) H. Matsuda, T. Inoue, M. Okabe, and T. Ukaji, *Polym. J.*, **19**, 323 (1987).
- 45) H.-M. Tan, A. Moet, A. Hiltner, and E. Baer, *Macromolecules*, **16**, 28 (1983).
- 46) S. Wellinghoff, J. Shaw, and E. Baer, *Macromolecules*, **12**, 932 (1979).
- 47) J.-M. Guenet, B. Lotz, and J.-C. Wittmann, *Macromolecules*, **18**, 420 (1985).
- 48) 松田英臣・柏木良一郎・岡部 勝, 高分子学会予稿集, **36** (No. 4), 1004 (1987).
- 49) P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **17**, 223 (1949).
- 50) Y. Higo, N. Ueno, and I. Noda, *Polym. J.*, **15**, 367 (1983).
- 51) R.C. Domszy, R. Alamo, C.O. Edwards, and L. Mandelkern, *Macromolecules*, **19**, 310 (1986).
- 52) 坪井誠太郎, 「偏光顕微鏡」, 岩波書店, p. 160, 1978.
- 53) M. Hikosaka and T. Seto, *Polym. J.*, **5**, 111 (1972).