

# ポリアミドの融解挙動

## (1) ナイロン11融液結晶化物の融解挙動について

井川 時 實\*, 長谷川 繁 夫\*\*

### 要 旨

融液から等温結晶化したナイロン11の融解挙動とその微細構造を DTA 法と X 線法を用いて研究した。その結果、高分子の融液結晶化物に対して一般的に知られているように、ナイロン11についても融解にあたり 2つの吸熱ピークが観察される。これらのピークのうち、ピーク I は結晶化条件に無関係に一定のピーク温度を示し、結晶化時間とともにその吸熱量は減少する。一方、ピーク II は結晶化条件に対応して始めて観察される。最初、ピーク II はピーク I よりも小さく、しかも低温側に見出される。しかしながら、結晶化時間や結晶化温度が増加するにしたがって、ピーク II は吸熱量を増加させ、同時にピーク温度は高温側に移動する。

広角 X 線回折図形は  $\alpha$  型構造を示す結晶の分子鎖の配列が結晶化時間や結晶化温度が増加するにしたがって、より完全な結晶になることを示す。しかもこれらの試料は部分的に **folded chain crystal** を含む **bundlelike crystal** から成立っているように思われる。

ピーク I とピーク II の出現の理由を種々の実験結果に基づいて議論し、その結果、ピーク II は結晶化条件に対応して生成した結晶の融解により、ピーク I は DTA 昇温中に起こる部分融解再結晶過程の結果生じると考えられる。しかしながら、ピーク I を生じる領域は熱処理により容易に結晶化する領域、或いは結晶化温度から  $-10^{\circ}\text{C}$  に急冷するとき生じた結晶性の悪い領域が昇温中に部分融解再結晶を引き起こした結果であり、ピーク II が部分融解再結晶に直接関係すると決めることは早計である。

### 1 緒 言

結晶性高分子の結晶化の機構、微細構造、微細組織についての知見を得るための間接的方法として示差熱分析 (DTA) 法や差動熱量計 (DSC) 法により、融解挙動についての研究が広くなされている。種々の高分子について、その DTA 曲線には多重融解現象が観察され、その原因として、(a) 結晶構造の異なったものの共存、(b) 結晶組織の異なったものの共存、(c) 結晶完全度の異なったものの不連続分布、(d) 結晶の部分融解再結晶などによると考えられてきた。

ポリアミドについては、ナイロン 6、ナイロン 6.6 を用いて、延伸過程、急冷バルク試料の熱処理過程、融液からの等温結晶化過程などで生成した結晶の融解挙動についての研究がされている。それらの報告<sup>1)-4)</sup>によれば、DTA や DSC の曲線には融解にあたり 2つの吸熱ピークが観察される。White<sup>1)</sup> は低温側吸熱ピークを結晶の配向の崩れ、高温側吸熱ピークを結晶の融点であると考えた。山田<sup>2)</sup> や Bell ら<sup>3)</sup> は extended chain crystal と folded chain crystal の 2種の結晶の融解によると考えた。金綱ら<sup>4)</sup> はナイロン 6 を使ったために  $\alpha$  型結晶と  $\gamma$  型結晶の 2種の結晶の融解によると報告した。

しかしながら、この融解に伴う 2つの吸熱ピークはポリアミドに限らず、多くの結晶性高分子

\* 岡山理科大学理学部化学科 (岡山市宿 957 の 10), \*\* 岡山大学理学部 (岡山市津島)

に共通して観察される現象であり、しかもこの2つの吸熱ピークの吸熱量とピーク温度が DTA や DSC の昇温速度の変化によって著しく変わることから、上述の二相モデルではなくて、単一の結晶領域が DTA や DSC の昇温過程に部分融解再結晶を引き起こした結果であるという報告<sup>5), 6)</sup>もある。このように、これら2つの吸熱ピークが観察される理由として、種々の解釈が提出された。そこでナイロン6に比べて吸着水の影響が小さく、融液からの結晶化に対して  $\gamma$  型結晶が生成しないナイロン11を用いて、融液から等温結晶化させることにより作られた試料について、DTA 法で多重融解現象を調べた。昇温速度の変化による DTA 曲線の変化については、ナイロン12について得られた結果<sup>7)</sup>を参考にした。

## 2 実 験

本実験に用いた原試料はナイロン11, Rilsan BMn (仏)である。測定用試料はナイロン11のペレットを硬質ガラス管中に cast し封管し——この過程は試料の酸化分解を防ぐために減圧下で行なわれた——それを210°Cで10分間熔融し、サーミスターで $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に温度制御したシリコン油浴中で所定時間等温結晶化させた後、 $-10^\circ\text{C}$ に急冷し結晶化を停止させることにより作成された。又、等温結晶化試料と比較検討するために、210°Cで10分間熔融した後、 $-70^\circ\text{C}$ に急冷し、急冷試料を作成した。更に、ナイロン11——ギ酸水溶液から典型的な $\alpha$ 型結晶を作成した。

このようにして作られた試料の融解挙動を理学電機製比熱示差熱分析装置を用いて、試料量90mg, 昇温速度  $1.3^\circ\text{C}/\text{min}$ . の条件下で調べた。尚、DTA の温度測定にはアルメル——クロメル熱電対、標準試料には $\alpha$ -アルミナを用いた。

次に、これらの試料の構造を明らかにするために広角X線回折の測定を行なった。X線回折図形は理学電機製 Geiger flex 及び島津製作所製円筒カメラを用いて得られた。使用X線はいずれも Ni-filtered Cu  $K_\alpha$  線 (波長  $1.5418 \text{ \AA}$ ) である。更に格子面間隔  $d_{100}$  と  $d_{010}$  の温度依存性を調べるためにゴニオメーター上に設置した高温用炉を用いて測定した。

各試料の密度はキシレン—四塩化炭素混合溶媒を用いて、密度勾配管法により  $20^\circ\text{C}$  で測定された。

## 3 結 果 と 考 察

試料の融解挙動を論じる前に、それぞれの試料がどのような構造的性質をもっているか知ることとは重要である。融液から結晶化したナイロン11の $\alpha$ 型結晶構造として Slichter<sup>8)</sup> と Little<sup>9)</sup> による二種の結晶構造が知られている。この二種の結晶構造の単位格子を比較すると、その大きな差異は Slichter による $\alpha$ 型晶は平行分子鎖間に水素結合を形成する三斜晶系であるのに対し、Little による $\alpha$ 型晶は逆平行分子鎖間に水素結合を形成する三斜晶系であり、したがって  $d_{001}$  は前者によれば  $11.1 \text{ \AA}$ , 後者によれば  $14.1 \text{ \AA}$  であるということである。測定に用いた試料については  $d_{001} \approx 12 \text{ \AA}$  となり、Slichter の $\alpha$ 型晶に近いことがわかる。したがって、本報告で用いる結晶格子面の指数配当はすべて Slichter の $\alpha$ 型晶によるものとする。

融液から結晶化させた試料の広角X線回折図形は、他の $\alpha$ 型晶に結晶化するポリアミド (ex. ナイロン6) と同様に結晶化初期では smectic hexagonal 晶と $\alpha$ 型晶の混在を示し、結晶化が進行するにしたがって  $2\theta \simeq 20^\circ, 23.5^\circ$  の位置に強い回折を示す $\alpha$ 型晶に特有な回折図形を示した。これらのX線回折図形によれば、 $d_{100}$  は結晶化初期過程を除いてほぼ一定しており、 $d_{010}$  は結晶化時間とともに小さくなり、完全な $\alpha$ 型量の  $d_{010}$  に近づく。ここで、 $d_{100}$  と  $d_{010}$  の差を $\Delta$ とし、この $\Delta$ の結晶化時間に対する変化を Fig. 1 に示した。又、(100) 面と (010) 面の相対的

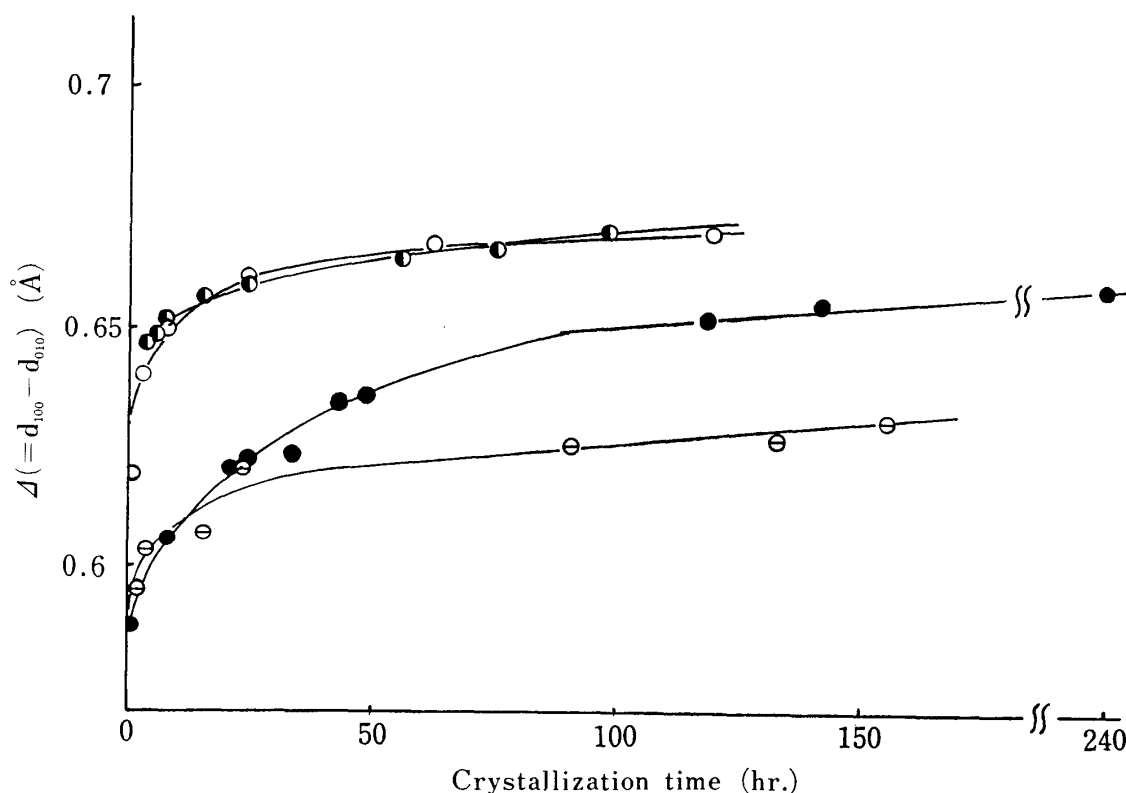


Fig. 1 Change in  $\Delta (=d_{100}-d_{010})$  of  $\alpha$ -form crystal of nylon-11 with crystallization time.  
 Tc:  $\ominus$  160°C,  $\bullet$  170°C,  $\circ$  178°C,  $\bullet$  182°C

な回折強度やプロフィルを比較すると (100) 面は (010) 面に比べて結晶化初期から鋭いプロフィルを示し、回折強度も大きい。これに対して、(010) 面は結晶化の進行とともに回折強度を増し、プロフィルも鋭くなる。

次に  $d_{100}$  と  $d_{010}$  は温度が高くなるにつれて互いに近接し、ついには識別できなくなってしまう。これを Fig. 2 に示した。Fig. 2 から  $d_{010}$  の小さいもののほど  $d_{100}$  と  $d_{010}$  の識別できなくなる温度が高くなっていることがわかる。尚、この  $d_{100}$  と  $d_{010}$  の識別できなくなる温度は $\alpha$ 型晶から hexagonal 晶への転移ではないことが配向試料の高温でのX線写真撮影から確認されている<sup>10)</sup>。

次に、急冷試料と、それを DTA 装置中で  $1.3^\circ\text{C}/\text{min.}$  の昇温速度で融解開始温度まで加熱、直ちに急冷した試料のX線回折図形をそれぞれ Fig. 3 (a)(b) に示した。これより、急冷試料は

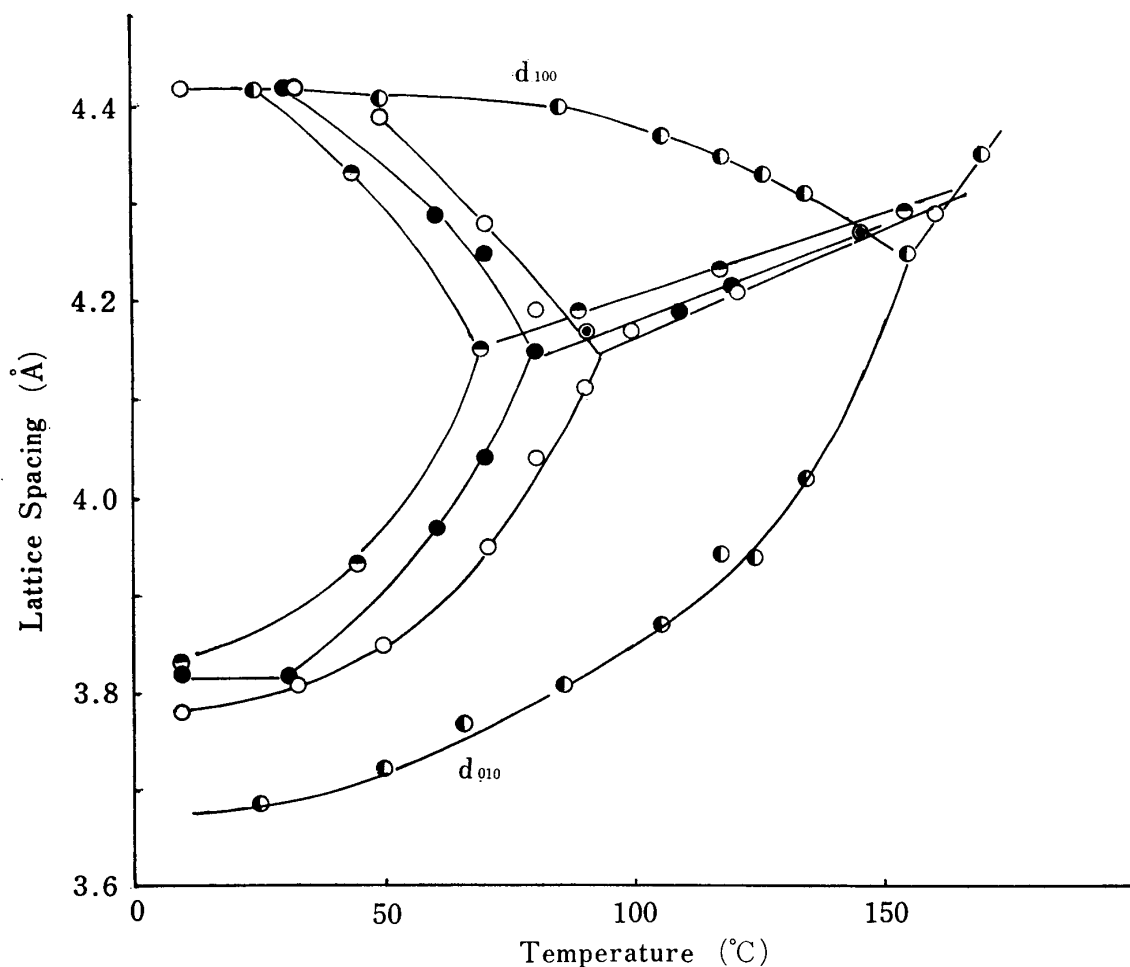


Fig. 2 Change in lattice spacing  $d_{100}$  and  $d_{010}$  with crystallization temperature.  
 crystallization condition :  $\bullet$  2hrs. at  $160^{\circ}\text{C}$ ,  $\bullet$  1hr. at  $170^{\circ}\text{C}$ ,  $\circ$  120 hrs. at  $170^{\circ}\text{C}$  and  
 $\odot$  crystallized from formic acid-nylon-11 solution

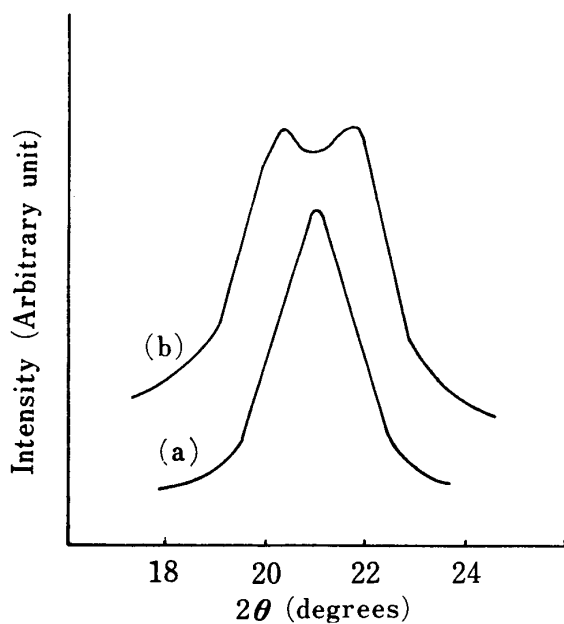


Fig. 3 X-ray diffractometer scans of nylon-11.  
 (a) quenched to  $-70^{\circ}\text{C}$  from melts  
 (b) heating sample (a) to  $180^{\circ}\text{C}$  at heating rate of  $1.3^{\circ}\text{C}/\text{min.}$  and cooled to room temperature

DTA 測定中に熱処理をうけて smectic hexagonal から  $\alpha$  型晶に容易に転移することがわかる。又、分子鎖方向の微結晶の大きさは (001) 面の半価幅から評価する限りにおいては、第二次結晶化過程に入ると大きな変動はないように思われる。尚、半価幅は結晶温度が高くなるにしたがって小さくなり、微結晶の大きさは結晶化温度が高くなるにしたがって大きくなることを示している。以上の結果から、ナイロン11の融液からの結晶化物は smectic hexagonal 晶、或いは cylindrical hexagonal 晶<sup>11)</sup> と完全な  $\alpha$  型晶の間の中間的構造をもつものと解釈される。即ち、分子鎖が loose packing した準結晶性  $\alpha$  型構造である。更に、分子鎖が規則正しい chain folding をしているとは考えられない。

密度の結晶化時間と、結晶化温度に対する変化を Fig. 4 に示した。これより、178°C 以下の

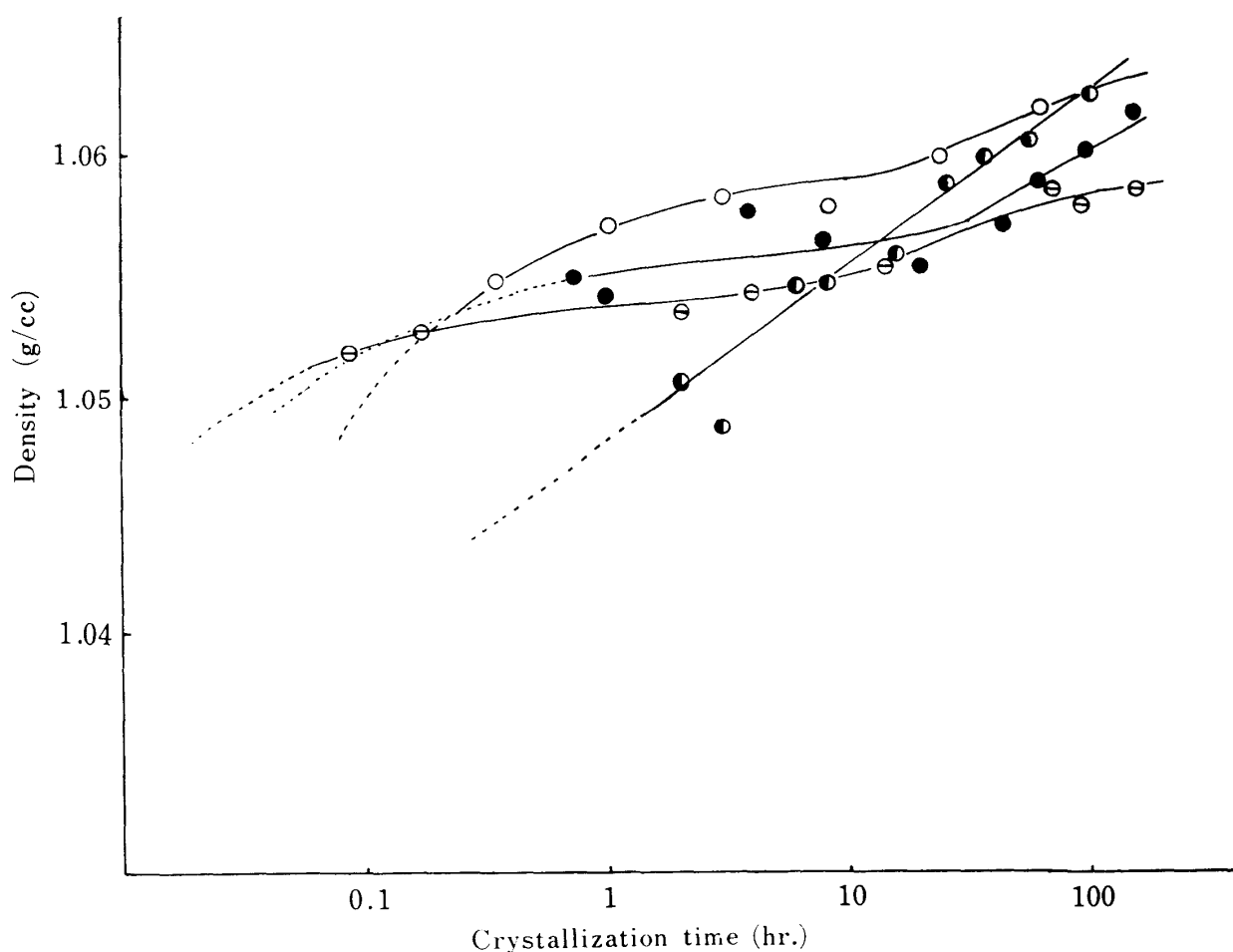


Fig. 4 Change in density of nylon-11 with crystallization time.  
Tc:  $\bigcirc$  160°C,  $\bullet$  170°C,  $\bigcirc$  178°C,  $\bullet$  182°C

結晶化温度では融液の固化とともに第一次結晶化を終え、引き続き第二次結晶化過程で大きな密度の増加を示す。182°C での結晶化過程は第一次結晶化過程にあると思われる。

DTA 曲線が結晶化条件によってどのように変化するかを Fig. 5 に示す。Fig. 5 (a) は 160°C での等温結晶化試料の DTA 曲線であり、2つの融解吸熱ピークが観察される。低温側吸熱

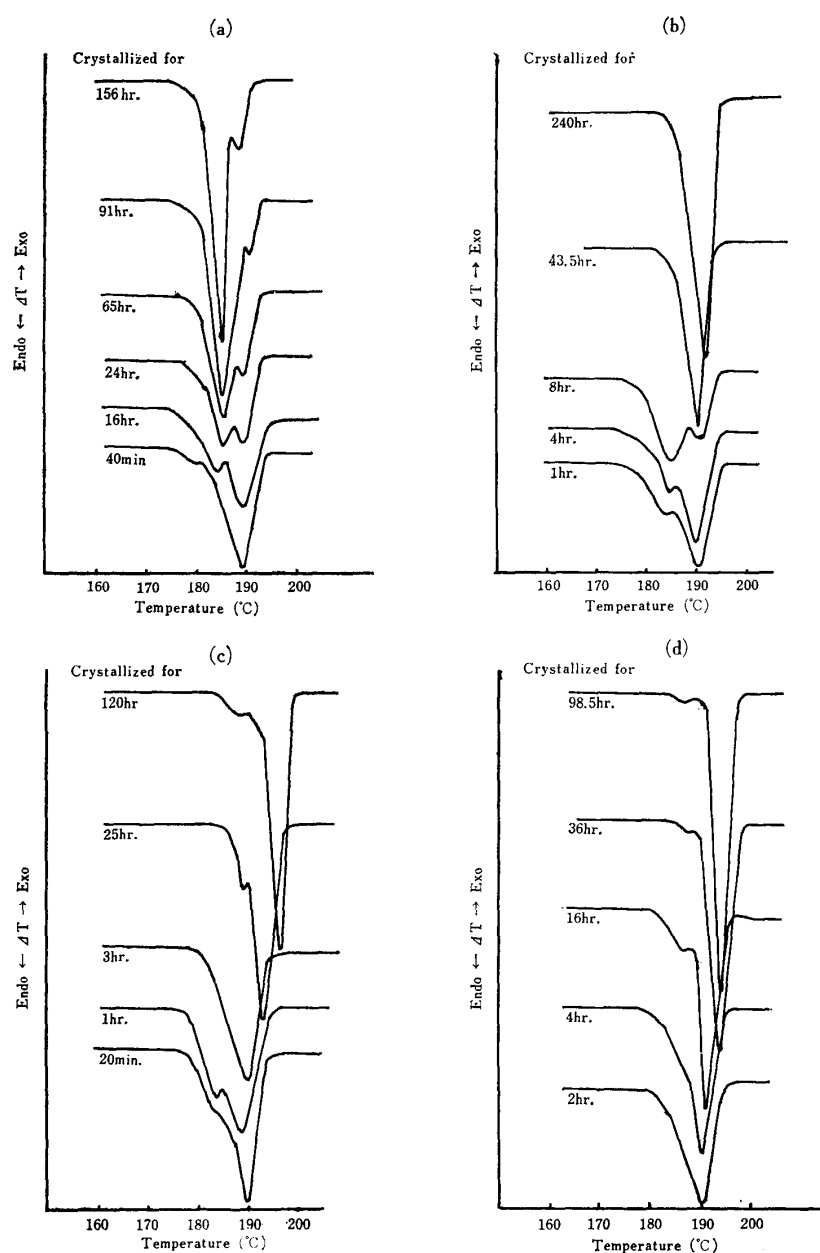


Fig. 5 DTA curves of nylon-11 crystallized isothermally for a given time at

(a) 160°C, (b) 170°C, (c) 178°C and (d) 182°C

くほぼ 190°C にピーク温度をもち、結晶化時間とともに吸熱量を減少させるピークをピーク I, 結晶化時間や結晶化温度の増加とともに吸熱量を増加させ、より高温側にピーク温度を移行させるピークをピーク II と名付ける。

このピーク I とピーク II が試料の熱履歴に対してどのように変化するかを調べるために次の実験を行なった。即ち、2つの吸熱ピークが顕著に観察される試料について、低温側吸熱ピークのピーク温度より少し上の温度まで DTA 装置中で 1.3°C/min. の昇温速度で加熱し、直ちに 160°C まで冷却し、引き続いて再昇温した。その結果を Fig. 6 に示した。Fig. 6 (a) に点線で示された DTA 曲線 (1) において、低温側がピーク II, 高温側がピーク I に相当し、処理後は実線で示さ

ピークは結晶化時間の増加とともにピーク温度を高温側に移行させ、同時にその吸熱量を増加させる。一方、高温側吸熱ピークは結晶化時間に無関係にピーク温度をほぼ 190°C に一定させている。Fig. 5 (b), (c) はそれぞれ 170°C, 178°C での結晶化試料の DTA 曲線を示した。これらも (a) と同じ傾向を示しているが、結晶化時間が長くなると2つの吸熱ピークの位置は逆転している。Fig. 5 (d) は 182°C での等温結晶化試料の DTA 曲線であり、高温側吸熱ピークは結晶化時間とともに吸熱量を増加させ、同時にピーク温度を高温側に移行させる。これに対して、低温側吸熱ピークは結晶化時間とともに吸熱量を減少させるが、ピーク温度をほぼ 190°C に一定させている。

そこで結晶化時間に関係な

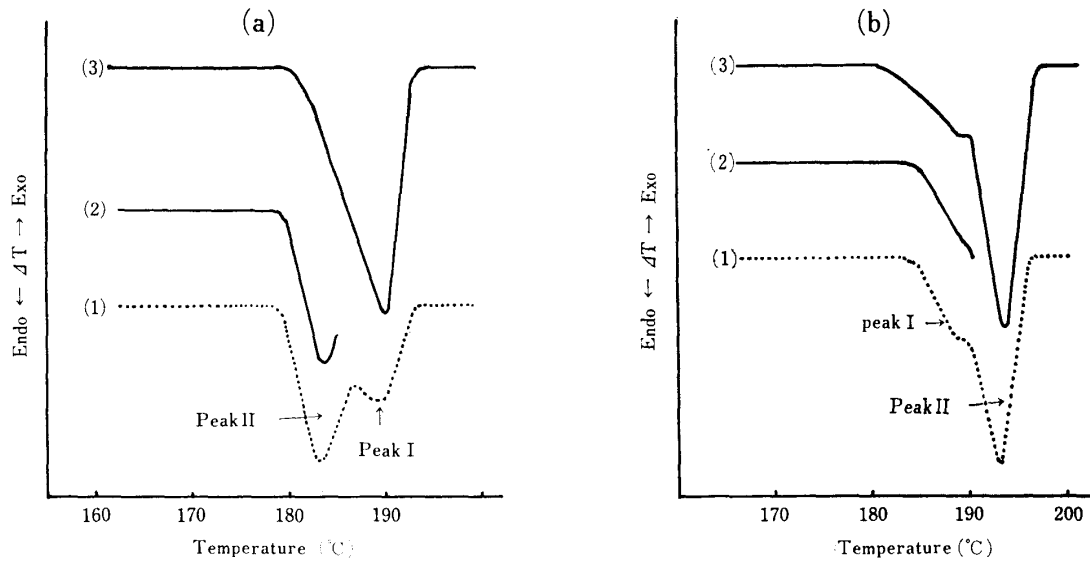


Fig. 6 Change in DTA curves with following treatments.

- (a) (1) isothermally crystallized for 16 hrs. at 170°C
- (2) heating to just above the lower melting point
- (3) DTA curve for sample (2) after cooling to 160°C
- (b) (1) isothermally crystallized for 6hrs. at 182°C
- (2) heating to just above the lower melting point
- (3) DTA curve for sample (2) after cooling to 160°C

れた DTA 曲線 (3) を与えた。処理後ではピーク II はもはや観察されず、premelting shoulder を伴った幅広いピーク I が観察され、その吸熱量は処理前のピーク I の吸熱量よりも増加している。Fig. 6 (b) に点線で示された DTA 曲線 (1) において、低温側がピーク I、高温側がピーク II に相当し、処理後は実線で示された DTA 曲線 (3) を与えた。この DTA 曲線 (1), (3) の相違点は処理によってピーク II の吸熱量は僅かに増加し、同時にピーク温度を 0.5°C 高温側に移行させているだけで、ピーク I とピーク II の間に本質的な変化は見られない。これよりピーク I は融

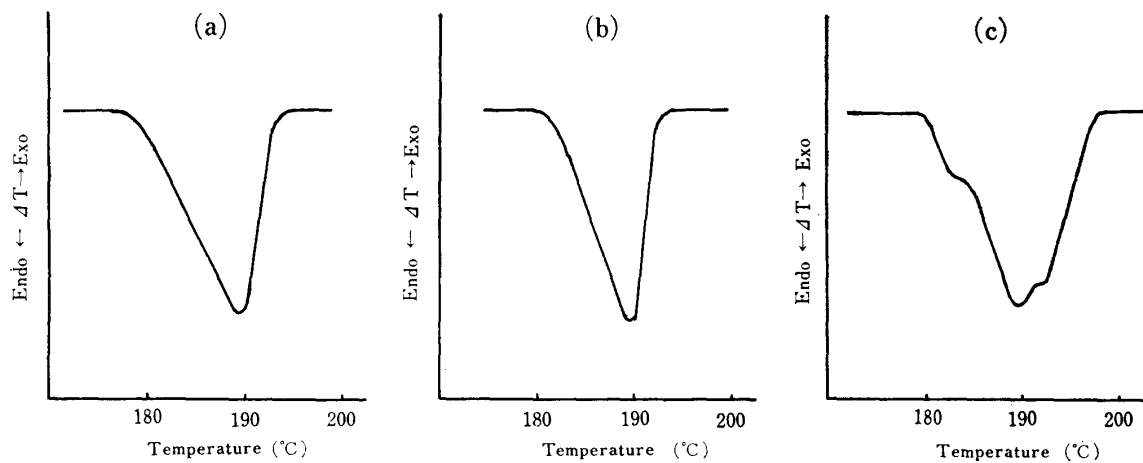


Fig. 7 DTA curves of nylon-11 crystallized under following conditions:

- (a) quenched to -70°C from melts.
- (b) cooled to 150°C from melts and reheated in DTA apparatus
- (c) slowly cooled (12°C/hr.) to room temperature from melts

解によって何らの影響を受けず、ピークⅡは大いに影響されることが解る。

Fig. 7 (a) に急冷試料の、Fig. 7 (b) に DTA 装置中で 210°C で溶融し、直ちに 150°C に冷却し、すぐに昇温して得られた DTA 曲線を示した。これらの試料は 190°C にピーク温度をもつ幅広い単一の吸熱ピークを示し、ピークⅠに相当する。Fig. 7 (c) には 210°C での溶融状態から 12°C/hr. の降温速度で徐冷結晶化することによって得られた試料の DTA 曲線を示した。これはピークⅠと幅広く分布したピークⅡの合成されたものである。

次にピークⅡのピーク温度が結晶化条件によってどのように変化するかを Fig. 8 に、更にこのピーク温度が  $\Delta (=d_{100}-d_{010})$  に対してどのように変化するかを Fig. 9 に示した。

これらの実験結果から、ピークⅡは結晶化条件にしたがって生成した結晶領域の融解により生じたことは明白である。このピークⅡを生じる結晶領域を Region II とする。Region II は X 線回折の結果に見られる結晶完全度と微結晶の大きさに依存していることも明らかである。しかしながら、ピークⅠについては不明確な点が多い。そこで、ナイロン12の融液からの等温結晶化物について見出された結果<sup>7)</sup>を考慮に入れると、ピークⅠは試料の DTA 測定前の状態を直接反映したものではなくて、DTA 測定中に熱処理を受けて結晶化した領域が部分融解再結晶を繰り返した結果生じたものと考えられる。ここで熱処理を受けて部分融解再結晶を生じる結晶領域を Region I、結晶化、或いは再結晶化して Region I を生じる領域を Region I' と名付ける。こ

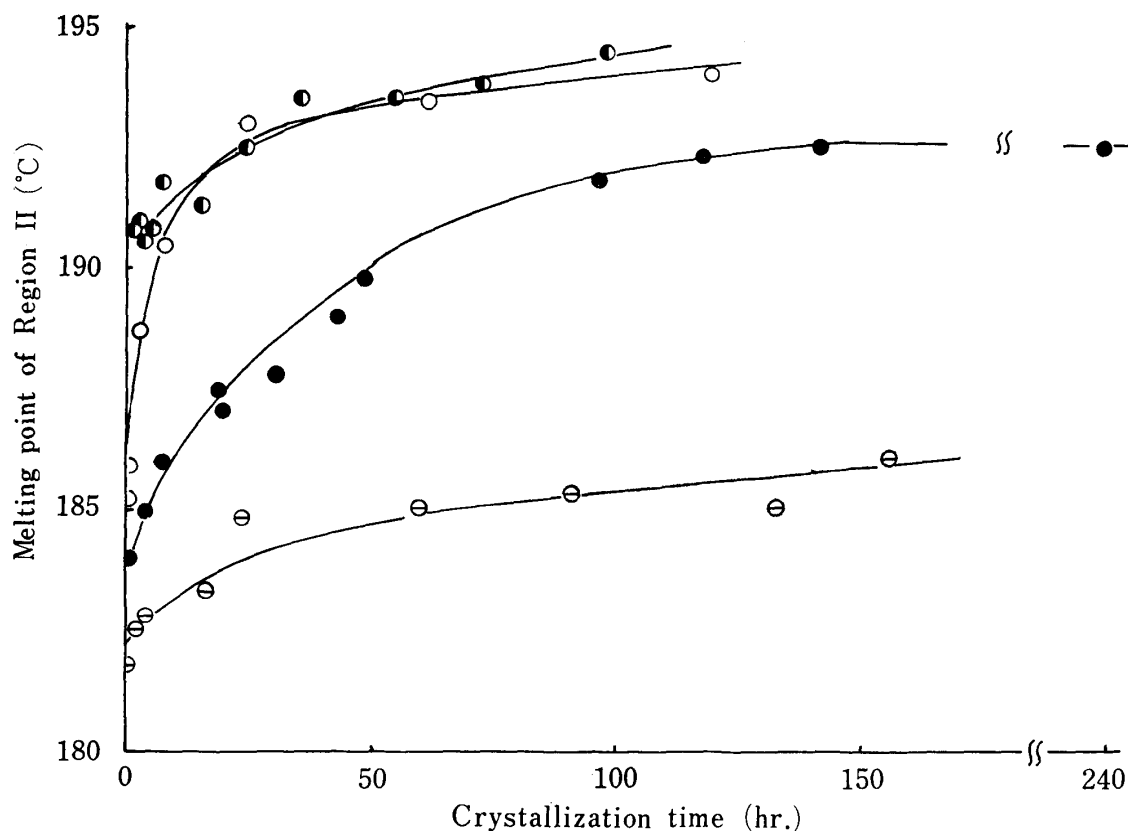
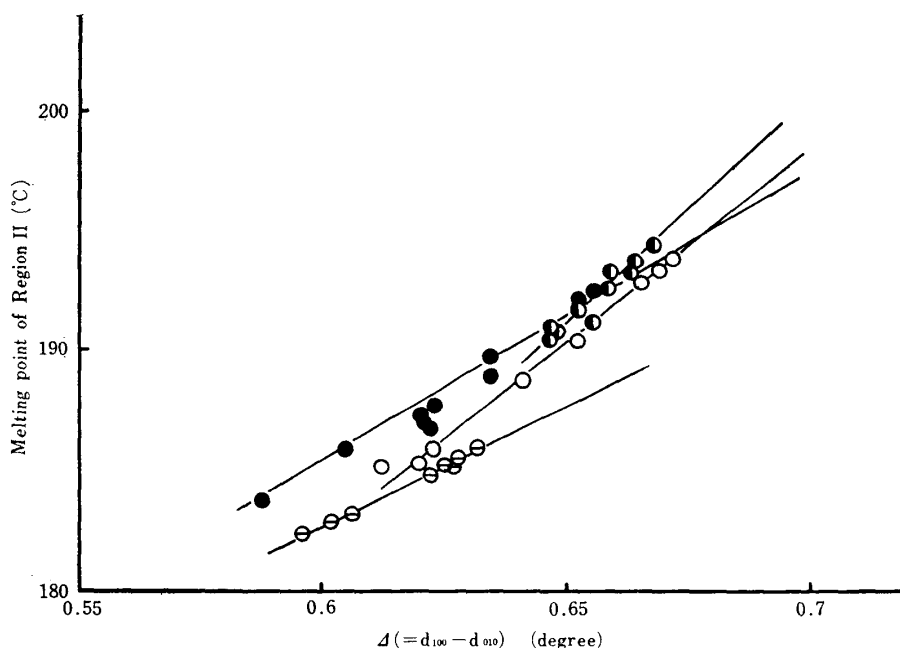


Fig. 8 Change in melting temperature of Region II with crystallization time.

Tc :  $\ominus$  160°C,  $\bullet$  170°C,  $\circ$  178°C,  $\bullet$  182°C




 Fig. 9 Relation between  $\Delta$  and melting point of Region II

 Tc :  $\bigcirc$  160°C,  $\bullet$  170°C,  $\bigcirc$  178°C,  $\bullet$  182°C

の部分融解再結晶の機構でピーク I を考えた場合、急冷試料が DTA 測定中に液晶的構造 (smectic or cylindrical hexagonal) から不完全ながらも  $\alpha$  型晶に転移し、しかも 190°C で融解を完了する現象についても、結晶化温度が低い場合に、ピーク II がピーク I よりも低温側に観察されるが、その現象についてもうまく説明できる。又、昇温速度を増すにしたがってより低温側から融解が始まり、第三の吸熱域——premelting shoulder——が現われ、同時にピーク I の吸熱量を減少させていく現象についてもうまく説明できる。ピーク II がピーク I よりも低温側に現われるとき、昇温速度を上げていったときにピーク I の吸熱量が減少し、ピーク II の吸熱量が増加するけれども、昇温速度の変化に伴うピーク II の吸熱量の増加分はピーク I の減少分よりも小さいことがナイロン12について確認されている<sup>7)</sup>ことから、ピーク I とピーク II の間で部分融解再結晶が起こっていると簡単に結論づけることはできない。尚、ピーク I と premelting shoulder の同時発生は結晶化の不十分な試料について顕著に観察されることを忘れてはならない。

そこで、Region I' と Region II がどのような結晶組織から成立っているか、換言すれば、ナイロン11の結晶化の機構を明らかにすることによって、ピーク I とピーク II の出現の必然性を明らかにすることは興味深い。鶴田ら<sup>12)</sup>はナイロン6徐冷結晶化試料を用いた場合について、融点より余り高くない温度の溶融体においては六方充てん配置をとった隣接分子鎖間にかかなりの秩序性をもった一種の構造がつくられていることを示唆したが、ナイロン11についてもかなりの秩序を融液中で維持していると考えられる。したがって、過冷却度が大きい条件下で結晶化するときには、第一次結晶化過程でまず融液の状態を部分的に維持して凍結（固化）が起こる。即ち、近距離秩序しかもたない液晶とも言える無数の準微結晶ブロック——Region I'——が生成し、引

き続く第二次結晶化過程で結晶化条件に対応して Region I' の結晶化が始まる。即ち、分子鎖の再配列を行ないながら、結晶の完全度を増加させ Region II に結晶化する。したがって、第二次結晶化過程で密度の増分が大きいのはこのためと考えられる。過冷却度が小さい結晶化条件のもとでは、第一次結晶化過程で Region II への結晶化が起こり、Region I' への結晶化は冷却時に起こる。したがって結晶の成長と完全度の増加はこの段階で起こる。そして結晶化を停止させると、Region II と Region I' が生成する。この Region I' は smectic hexagonal 或いは cylindrical hexagonal 晶のような液晶的構造から、結晶化停止のときに生じた結晶領域に至るまでの熱処理によって簡単に結晶化してしまう領域と考えられる。このような仮定のもとに結晶化の機構と融解の機構を Fig. 10 に示した。

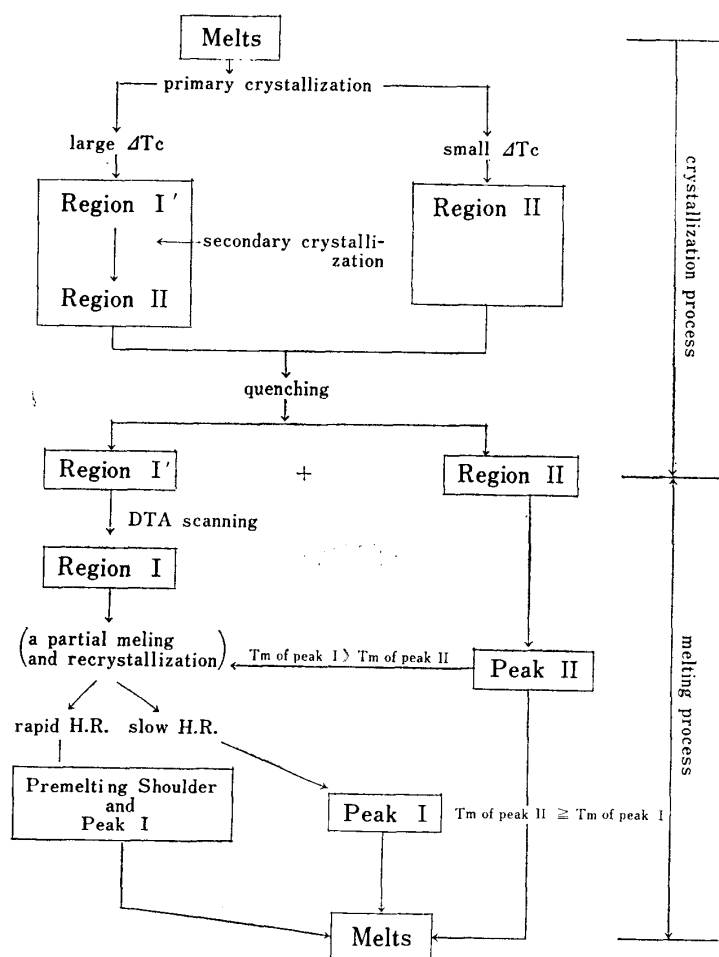


Fig. 10 Schematic diagram of the mechanism of crystallization and melting

えると解釈される。又、ピーク II がピーク I よりも低温側に現われるときには、ピーク II は Region I の部分融解再結晶の過程に繰り返される。

しかしながら、Region I' から Region I への結晶化が実際に起こっているにもかかわらず、これに対応する発熱現象が DTA 曲線上に明確に観察されないゆえに、著者による結晶化と融

ここでピーク II のピーク温度、即ち、Region II の融点が決まる微結晶の大きさと、結晶化時間とともに増加する結晶完全度に支配されるためである。又、ピーク I のピーク温度が何故にほぼ一定するかという問題が提起される。この理由として、Region I' から昇温中に生じた Region I の微結晶の大きさはほぼ等しく、即ち、部分融解再結晶過程を経て生じた結晶化物の融解速度と再結晶化速度が等しくなる温度は昇温速度により決まってしまうために、言い換えれば、最終的な再結晶化温度が全試料を通してほぼ等しくなり、それに対応して生成した結晶の融点がピーク I を与

解の機構についての帰結は推論の域を出ない。それゆえに、Region I' から Region I への結晶化熱、昇温速度の変化に対するピークⅠ、ピークⅡ及び premelting shoulder の3つの吸熱量の変化の定量的取扱、Region II の結晶組織がどのような構造をもち、更に平衡融点はどのようにして求められるかなどの問題について今後の詳細な研究がまたれる。

#### 4. 結 論

ナイロン11の融液からの等温結晶化物について、DTA 曲線には融解にあたりピークⅠ、ピークⅡ、更に昇温速度を上げていったときには最低温側に premelting shoulder が観察される。それらの融解吸熱ピークの出現の理由として、ピークⅡは等温結晶化過程に対応して生成した folded chain crystal を含む bundlelike crystal の融解によるものであり、ピークⅠは結晶化にあたり生成した結晶領域を直接反映したものではなくて、Region I' が DTA 測定中に結晶化し、それが部分融解再結晶を起こした結果によるものである。又、premelting shoulder は昇温速度を上げていった場合 Region I が融解再結晶から取り残されるために生じると考えられる。

又、ピークⅡのピーク温度が結晶化温度、結晶化時間に対して異なるが、これは、結晶の大きさと完全度の増加によるものである。

最後に、DTA, DSC を測定するにあたり注意しなければならないことの1つとして、単純にピークⅠとピークⅡの間に部分融解再結晶過程を適用することは危険である。

#### 謝 辞

本研究を行なうにあたり、有益な御助言を戴きました岡山大学理学部、西村範生助教授、同教養部東山達夫講師、同工学部山下祐彦助教授、京大化研河口昭義氏、クラレ岡山工場日笠純一氏に深く感謝の意を表します。

付 記：本報告の一部は日本化学会第19年会（東京）で著者により講演された。

#### 参 考 文 献

1. J. R. White, *Nature*, **175**, 895 (1955).
2. 山田, 折戸, 油林, *日本化学雑誌*, **69**, 1798 (1966).
3. Bell, J. P. and Murayama T., *J. Polymer Sci. (A-2)*, **7**, 1059 (1969).
4. 金鋼, 前田, *日本化学会第19年会講演予稿集* (1966).
5. Zachmann H. G. and Stuart H. A., *Makromol. Chem.*, **41**, 148 (1960).
6. P. J. Holdsworth and A. Turner-Jones, *Polymer*, **12**, 195 (1971).
7. 井川, 村上, 富岡, *第20回高分子学会年次大会講演要旨集* (1971).
8. W. P. Slichter, *J. Polymer Sci.*, **36**, 259 (1959).
9. K. Little, *Bri. J. Apply. Phys.*, **10**, 225 (1959).
10. 井川, 未発表
11. I. Sandeman, A. Keller, *J. Polymer. Sci.*, **19**, 401 (1956).
12. 鶴田, 山本, 埴, 平見, *高分子化学*, **23**, 391 (1966).

## The melting behaviour of polyamides

## (I) The melting behaviour of nylon 11 crystallized isothermally from melts

Tokimitsu IKAWA, Shigeo HASEGAWA\*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama College of Science

\* Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University

## Summary

The melting behaviour of nylon 11 solids crystallized isothermally from melts has been investigated by using differential thermal analysis (DTA) and X-ray techniques were used in order to clarify fine structure of nylon 11 sample.

As generally known to melt-crystallized polymers, it was shown that two endotherm peaks were observed on melting. One of these peaks, peak I, remains at a constant temperature regardless of crystallization conditions, and at the same time peak I decreases in size with increasing crystallization time. While second peak, peak II, is only observed corresponding with crystallization conditions. Initially peak II is small and occurs at lower temperature than peak I. However, with increasing crystallization temperature or crystallization time, peak II increases in size and moves to higher temperature.

Wide angle X-ray diffraction patterns showed that the ordering of molecular chains of crystal with  $\alpha$ -type structure become perfect with increasing crystallization temperature and crystallization time, and that these samples seem to consist of bundlelike crystals containing partially folded chain crystals.

Some reasons for appearance of peak I and peak II are discussed and considered that peak II is appeared by the melting of crystals grown corresponding to crystallization conditions, while peak I is the results of a partial melting and recrystallization process which takes place during DTA scanning. However, it must be noticed that regions giving peak I are independent of the crystalline regions giving peak II and are considered to be easily crystallizable regions by heat treatments or very low crystalline regions produced on cooling from  $T_c$  to  $-10^\circ\text{C}$ .