< 綜 説 >

(受理: 平成 19 年 3 月 5 日)

ポリマーブレンドにおける成分間の相互作用
Specific Interaction between Components in Polymer Blend

中村 吉伸*

Yoshinobu NAKAMURA

1. はじめに

ポリマーブレンドに関して毎年膨大な報告が出されている。著者らも一連の研究^{1~5)}を行っており、既報⁴⁾では、ポリマーブレンドの相溶性を考える場合の指標として用いられている溶解度パラメータ (Solubility parameter, SP)⁶⁾と、実際の相溶性が一致しない場合があることを指摘した。では、相溶性を支配する真の因子は何かについて考えないといけない。また、非相溶系ブレンドにおける成分の分散性は、熔融混練前の予備混合で大きく変わることも明らかにした⁴⁾。このことは従来の相溶性や分散性の評価結果も、個々の作製条件を前提に考える必要があることを意味している。本稿では、このようなポリマーブレンドの研究の現状と問題点について解説したい。ただし、膨大な文献のすべてを著者が目を通してしているのではないことをはじめにお断りしておく。

2. そもそも SP 値とは？

成分間の SP 値の差が小さいと相溶性が高く、大きいと非相溶系ブレンドになる。非相溶系の場合、1 成分が連続相 (マトリックス, 海) を形成し、他成分が島状の分散相 (ドメイン) を形成することが多く、ドメインサイズも SP 値に依存するとされている。

表 1 には、いくつかのポリマーの SP 値を示した⁷⁾。ブレンド系の相溶性は、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)/ポリ酢酸ビニル (PVAc) 系は非相溶、ポリ塩化ビニル (PVC)/PVAc 系は部分相溶、PVC/PMMA 系は相溶で SP 値の差と一致していない⁸⁾。また、この表でもっとも

表 1 いくつかのポリマーの SP 値

ポリマー	SP 値/(MPa) ^{1/2}
ポリメタクリル酸メチル (PMMA)	19.0
ポリ酢酸ビニル (PVAc)	19.2
ポリ塩化ビニル (PVC)	19.6
ポリビニルアルコール (PVA)	25.8

SP 値の差が大きい PMMA/ポリビニルアルコール (PVA) 系は PVA のケン化度によっては相溶系に限りなく近づくこと (SEM でドメインが観察されない) を既報⁵⁾で明らかにした。

では、そもそも SP とは何か。SP は有機溶剤の分子間力を表している。SP の大きなものは分子間引力が強いので、SP の小さな分子はそこに入り込めない、つまり“似たもの同士”のみ溶解できることを示す指標で、SP は以下のように定義されている⁹⁾。

液体の分子間力、つまり凝集力はその液体の蒸発エンタルピー ΔH_v に依存する。 ΔH_v は、液体の分子間力に打ち勝って気体になるのに必要なエネルギーである。液体 1 cm³ あたりの凝集力を凝集エネルギー密度 (Cohesive energy density, CED) と定義され、 ΔH_v と次式の関係がある。

中村 吉伸

略歴: 大阪工業大学工学部応用化学科 教授

1980年 神戸大学大学院工学研究科修士課程修了。

1983年 神戸大学大学院自然科学研究科博士課程修了。学術博士。

1980年より1997年まで 日東電工株式会社勤務。

1997年 大阪工業大学助教授。2002年より現職。

専門: 高分子系複合材料の界面科学と物性。

趣味: 旅行, 甲冑つくり。

* 大阪工業大学工学部応用化学科

大阪工業大学ナノ材料マイクロデバイス研究センター

大阪市旭区大宮 5-16-1 ☎ 535-8585

Department of Applied Chemistry and Nanomaterials

Microdevices Research Center, Osaka Institute of Technology

5-16-1, Ohmiya, Asahi-ku, Osaka, 535-8585 Japan

$$CED = \frac{\Delta H_v - RT}{\nu} \quad (1)$$

$\Delta H_v - RT$ は、 ΔH_v から蒸発に必要な仕事を差し引いて内部エネルギーに変換している。 ν はモル容積、 R は気体定数、 T は温度である。SI 単位で Jm^{-3} になる。SP は次式のように定義される。

$$SP = \sqrt{CED} \quad (2)$$

単位は $(\text{Jm}^{-3})^{1/2}$ だが、一般に $(\text{MPa})^{1/2}$ で示されることが多い。

一方、2 種の有機溶剤の混合を熱力学で考えると次式のようにになる。

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (3)$$

ここで ΔG_m は混合による Gibbs の自由エネルギー変化、 ΔH_m は混合によるエンタルピー変化、 ΔS_m は混合によるエントロピー変化であり、 $\Delta G_m < 0$ の場合は混ざり合う。Hildebrand⁶⁾ は、 ΔH_m 、 ΔS_m を以下のように表している。

$$\Delta H_m = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (4)$$

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (5)$$

ここで V は混合系のモルあたりの体積、 ϕ は容積分率、 δ は SP、 x はモル分率、1, 2 は有機溶剤の種類を示す。

以上の低分子における考え方は、Flory¹⁰⁾ や Huggins¹¹⁾ により高分子に拡張された。相溶性が高いのは $\delta_1 = \delta_2$ のときである。高分子には蒸発がないので、Small¹²⁾ や Fedors¹³⁾ が SP 値の算出方法を提案している。

ここで(3)式の ΔH_m に着目すると理想溶液では $\Delta H_m = 0$ であるが、実在系で混合する溶剤間あるいはポリマー間の分子間力が単独のそれより強い場合は、マイナスになる。これに対して SP 値は、上述のように溶剤やポリマー単独の分子間力のみに基づいているので、(4)式の ΔH_m がマイナスになることはない。つまり、ポリマーブレンドにおける相溶性が SP 値からの予測と異なることがあるのは当然であり、これに影響しているのが成分間の相互作用である。SP 値はあくまで目安と考えるべきである。

3. PVC/PMMA ブレンドは相溶系か？

相溶系と報告されているものを以下にあげた。PMMA を 1 成分とするブレンドでは、他成分が PVC^{14,15)}、ポリビニルピロリドン (PVP)¹⁶⁾、ポリビニルフェノール (PVPh)¹⁷⁾、フェノールノボラック樹脂¹⁸⁾、ポリエチレンオキサイド (PEO)¹⁹⁾ の場合が相溶である。PVP を 1 成分とするブレンドで上記以外では、他成分が PVA²⁰⁾、酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体²¹⁾、ポリメタクリル酸²²⁾、PVPh^{23,24)}、ポリエチレングリコール²⁵⁾ の場合が相溶である。また、フェノール樹脂/ポリε-カプロラクトン²⁶⁾、PVPh/ポリトリメチレンテレフタレート²⁷⁾ も相溶と報告されている。これらの相溶性は成分間の相互作用

の効果であり、これを水素結合としているものが多い。成分ポリマーの官能基が、プロトン供与体と受容体を含む組み合わせの場合が有効と説明されている²⁸⁾。このように SP 値より成分間相互作用が大きく寄与している。

ところで、前項で述べたいくつかの汎用ポリマー (表 1) のブレンド系の相溶性は、著者ら⁸⁾ が熔融混練によって、つまり同一条件で作製し、動的粘弾性と SEM 観察で確認したものである。PVC/PMMA ブレンドは、典型的な相溶系とされているが、非相溶系とした文献もある。これは作製条件で異なるためで、溶剤キャストの場合、ジメチルホルムアミド (DMF) では相溶である¹⁴⁾ が、メチルエチルケトン F やテトラヒドロフラン溶液では非相溶で、後者の方がより不均一であったと報告されている^{29,30)}。また、PMMA の立体規則性も影響し、シンジオタクチック、アタクチック PMMA は相溶、イソタクチック PMMA は低濃度でのみ相溶で、高濃度では非相溶である³¹⁾。このように相溶性は作製条件等に大きく依存する。

また、2 成分系では非相溶であるが第 3 成分の添加で相溶になる場合もある。PMMA と PVAc は、表 1 で著者らが確認したように非相溶である。Pinoit ら³²⁾ はポリエピクロロヒドリン、Hsu³³⁾ は PVPh をそれぞれ第 3 成分とすることで相溶系にしている。いずれも第 3 成分と PMMA あるいは PVAc との間に相互作用が発現することを確認している。非相溶系では、PVC/PVA ブレンドに第 3 成分として PMMA を加えると、分散サイズが著しく微細化することを著者ら⁴⁾ が明らかにしている。

相溶性の判定方法も重要である。図 1 には、ポリマーブレンド系の動的粘弾性測定による損失弾性率 (E'') のピークを模式的に示した。 E'' のピーク温度はガラス転移温度 (T_g) に依存する。成分単独のピークが (a) のように出現する系で、ブレンド後もほぼ同じ温度にピークが別々に明確に出現すると非相溶系とみなされる。これに対して (b)

図 1 ポリマーブレンドの相溶性と動的粘弾性測定による損失弾性率 (E'') の温度依存性。a: 成分単独あるいは非相溶系, b: 相溶系, c: 成分間相互作用が働く非相溶系, d: PMMA/PVA ブレンド (非相溶系) の場合

図2 PVC/PMMA ブレンドの動的粘弾性測定による損失弾性率 (E'') の温度依存性

のように両者の中間の温度に単一のピークが出現する場合は、相溶系と判断される。

著者ら^{2,3)}は、シード乳化重合で作製したサブミクロンサイズの PMMA 粒子を凍結乾燥で粉末状にし、これを PVC と熔融混練する方法で PVC/PMMA ブレンドを作製した。 E'' の測定結果を図2に示した。PVC (◇) および PMMA 単独 (◆) のピークはそれぞれ約 100°C、約 125°C で、ブレンド系 (○) はこれらの中間に単一のピークが出現していた。SEM 観察からも相溶系であることを確認した。同時に、橋架け点を導入した粒子によるブレンドも作製した。上述の Type A は橋架け点を含まない PMMA 粒子で、Type B および C はこれを含む。シード乳化重合過程での橋架けモノマーの添加時期の違いで、Type B は粒子表面層に橋架け点が多く分布し、Type C は逆に粒子内部に多く分布する。B、C の後の数字は橋架けモノマーの割合である (mol%)。これらの場合は、サブミクロンサイズの橋架け PMMA 粒子がドメインとして分散していたが、それでも単一の E'' ピークが観察された。この理由は現在検討中であるが、ポリマーブレンドの定石とされている見方も例外のあることは知っておくべきである。

なお、既報⁴⁾での PVC/PVA ブレンド (PVA のケン化度 98 mol%) は、通常の熔融混練では数 100 μm のドメインサイズで完全な非相溶系であった。この場合は、図1-a のような成分単独の2つのピークがブレンド系でも明確に観察され、ピーク温度の変化もほとんどなかった。これに対して PVA の水溶液をあらかじめ作製し、これに PVC 粉末を混合してから乾燥、粉碎を行って熔融混練した場合は、数 μm のドメインサイズで E'' の温度依存性は図1-c のように両ピークがブロードになり、成分単独のピークの間寄りによりそれぞれシフトしていた。成分間の相互作用が発現した効果と判断している。

異種ポリマーの混合レベルを高分解能固体 NMR の緩和時間から求めた研究がある^{14,34)}。核スピンの緩和時間が隣接する分子との相互作用に影響されることから、分散レ

ベルを次式より算出している¹⁴⁾。

$$L = [6DT_1(H)]^{1/2} \quad (6)$$

L は最大有効拡散距離といわれ、異種ポリマー分子間の距離に相当する。 D はスピン拡散係数、 $T_1(H)$ は測定された緩和時間である。Lau ら¹⁴⁾は、PVC/PMMA ブレンドの混合レベルを 18–20 Å としている。これは相溶系であることを意味している。Sankarapandian ら³⁴⁾は、同様の検討で PVC/ポリメタクリル酸フェニルブレンドの混合レベルが 3–15 nm であるとしている。相溶系であることの確認には有効な手法と思うが、いずれも算出された数値を混合レベルとして明記している。著者は、この関係を検証した論文をまだ見つけていないのでこの数値が意味のあるものか疑問である。

4. 成分間相互作用はどこまで見えるのか？

フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) によるのが一般的だが、ポリマーブレンド系であるがゆえの問題も多い。PVC/PMMA 系は、成分間相互作用により相溶する。Dompas ら³⁵⁾は、メタクリル酸メチルースチレン共重合体を PVC とブレンドし、スチレン含有量が増加すると相溶から非相溶に変化することで PVC-PMMA 分子間の効果を明らかにしている。

著者ら⁵⁾は、PVC/PMMA ブレンドの低分子モデル物質として 1,3-ジクロロブタンとメチルイソブチレートを用い、混合系の FT-IR を測定した結果、メチルイソブチレートのカルボニル基に基づく 1760 cm^{-1} 付近のピークは 1740 cm^{-1} 付近に明確にシフトしていた。ところが、実際の PVC/PMMA 系では PMMA のカルボニル基に基づく 1730 cm^{-1} 付近のピークは、ブレンドにより低波数側と高波数側への2つのシフトが見られ、シフト量も小さかった。これは PMMA の分子内相互作用がブレンドにより緩和されたものと、これが新たに PVC との分子間相互作用を形成したものの2種類が存在していることを示している。このようにポリマーブレンド系では、明確なシフトが得られない場合が多い。

図3には、Fan ら²⁸⁾によるポリアクリル酸 (PAA) とラクトース (a) あるいはポリオール (b) とのブレンドで、PAA のカルボニル基のシフトを FT-IR で観察した結果を示した。いずれもブレンドにより高波数側にシフトしていた。彼らは、PAA の分子内水素結合の方が PAA とラクトースあるいはポリオールとの成分間相互作用より強いと説明している。このように成分間相互作用により一般の概念と逆方向へのシフトもあることは興味深い。彼らはヒドロキシ基に基づく 3100–3400 cm^{-1} 付近のブロードなピークの解析も行い (図4)、両方のデータから総合的に判断してこのような結論を導いている。詳細は彼らの報

図3 PAA/ラクトース (a) および PAA/ポリオールブレンド (b) のFT-IR スペクトル (1600-1800 cm⁻¹)

図4 PAA/ラクトース (a) および PAA/ポリオールブレンド (b) のFT-IR スペクトル (2000-3800 cm⁻¹)

告を参照して頂きたいが、ポリマーブレンドのFT-IRでは複雑なデータから正確な判断が求められる。

Gordon ら³⁶⁾ は、ポリ乳酸 (PLA) とポリヒドロキシエステルエーテル (PHEE) ブレンドを行った。PLA と PHEE のカルボニル基は近い波数に出現するので、ブレンド系での区別は困難である。そこで波形分離を行って分子間水素結合を明らかにしている。ただし、これができるのはバックデータの蓄積があって正確に波形分離できる系に限られる。

5. 成分間相互作用で物性は向上するのか？

著者ら^{2,3)} は、PVC/PMMA 系で組成を振って動的粘弾性の E'' のピーク温度を測定した。図5のように E'' ピーク温度の実測値 (○) を PVC と PMMA 単独のピーク値 (ガラス転移温度, T_g に相当する) の加成則から算出した値 (●) と比較した。加成則は下記の Fox 式^{37,38)} を用いた。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (7)$$

ここで T_{g1} , T_{g2} はそれぞれ成分 1, 2 の T_g , W_1 , W_2 は成分 1, 2 の重量分率である。

その結果、実測値の方が高く、混合比 1/1 付近で実測値と加成則の差が最も大きかった。これは成分間相互作用形成、つまり上述の水素結合の効果である。このように成分間相互作用の形成で物性が向上するというの一般的な

図5 PVC/PMMA ブレンドの動的粘弾性測定による損失弾性率 (E'') のピーク温度。○：実測値，●：加成則 (Fox 式) による計算値

考え方で、Kwei¹⁸⁾ は、加成則に成分間相互作用の項を加えた下記の Kwei 式を提案している。

$$T_g = W_1 T_{g1} + W_2 T_{g2} + q W_1 W_2 \quad (8)$$

記号は (7) 式と同じであるが、 q は成分間相互作用の大きさを表す。

しかしながら、物性が向上した系は成分間相互作用の効果に間違いはないが、成分間相互作用が形成しても必ずしも

物性が向上するとは限らない。前述の Fan ら²⁸⁾ の, PAA/ラクトース系では, 成分間相互作用は確認されているが物性の向上はない。

加成則以上に T_g が向上するのにとどまらず, 両成分単独の T_g 以上になる場合もある。著者ら⁵⁾ の PMMA/PVA 系は非相溶系であるが, PVA のケン化度 98 mol% の場合, 動的粘弾性の高温側に出現する PMMA に基づく E'' のピークは図 1-d のようにブロードになり PMMA 単独のピーク温度より高温側にシフトした。相溶系では, Kwei¹⁸⁾ による PMMA/フェノール系, Hsu¹⁶⁾ による PMMA/PVP 系, Kuo ら²³⁾ による PBPh/PVP 系がブレンドで両成分の T_g を超えることが報告されている。

図 6 には, Kwei¹⁸⁾ による PMMA/フェノールノボラック樹脂系の結果を示した。彼らは PMMA の立体規則性の影響も検討しており, これはもっとも T_g 上昇の効果が高かったシンジオタクチック PMMA の結果である。図中の

図 6 PMMA/フェノールノボラック樹脂ブレンドの T_g

温度はフェノールノボラック樹脂のみをブレンド前に加熱した温度である。特に 140°C で加熱した場合に高い T_g 上昇が見られた。 q は (8) の Kwei 式より求めており, 加成則からのずれで成分間相互作用の大きさを判断している。成分単独の T_g 以上になる現象の原因は解明されていないが, 強固な成分間の相互作用が発現し, 易動性の低い剛直な複合体が形成されたためであることは間違いない。ポリマーブレンドにより耐熱性が向上することは魅力であるので, この解明が期待される。

Hartikainen ら³⁹⁾ は, ポリアミド 66/フェノール樹脂オリゴマーブレンドについて, FT-IR で成分間相互作用を検討するとともに低分子モデル化合物の分子モデリングと分子軌道法による計算で静電ポテンシャルを求め, 成分間相互作用の強さを予測している。上記現象の解明のために今後このような研究が, もっと行われる必要がある。

著者ら⁴⁾ は, PVC/PVA 系で成分の添加方法で分散性が大きく異なったことを先に述べたが, Lai ら⁴⁰⁾ も, PEO/PVA 系で水溶液からキャストする方法と, DMF 溶液をジェチルエーテル溶液に滴下して沈殿させる方法を比較している。後者のドメインサイズがより微細であった。成分間相互作用の発現可能な官能基をいかに有効に会合させるかの課題の解明も今後の重要な課題である。

上述の著者ら⁵⁾ の PMMA/PVA 系は, 成分単独以上の T_g 以上となり, FT-IR による PMMA のカルボニル基のピークも明確に低波数側にシフトしていた。この点, 上述の PVC/PMMA 系と異なっていた。つまり, 成分間相互作用は確実に PVC/PMMA 系より大きいはずである。しかしながら, 成形物は融着が不十分な“栗おこし”状であった。これはこの系の成分間相互作用が強すぎることを示唆している。

Hsu⁴¹⁾ は, 非相溶の PMMA とポリメタクリル酸エチル (PEMA) 系にスチレンービニルフェノール共重合体 (PSVPh) を第 3 成分として加えると相溶することを明らかにしている。図 7 にその結果を示した。PSVPh 中の

図 7 PMMA/PEMA/PSVPh ブレンドの相溶性

VPhの共重合比が5と15 mol%のものを用いている。それぞれPSVPh5, PSVPh15と記している。PSVPh5ではPEMAと相溶しないが、PSVPh15では相溶となる。ところが3成分系では(a)のPSVPh5より(b)のPSVPh15の方が相溶しない組成域(○)がより広い。彼はPSVPhとの成分間の相互作用がPEMAよりPMMAの方がより強いためであると推定している。

これらの2つの例は、ポリマーブレンドの成分間の相互作用にも“過ぎたるは及ばざるが如し”があることを示している。

6. おわりに

ポリマーブレンドに関するいくつかの文献を見てきたが、各論はかなりやり尽くされた感がある。成分間相互作用の見極めと、いかに有効な官能基の会合を起こさせるかについての考え方が残された重要な課題と著者は考えている。著者らもこの解明のために今後も努力したい。本稿がポリマーブレンドの発展に何らかの寄与することがあれば幸甚である。

文 献

- 1) Y. Nakamura, H. Tabata, H. Suzuki, K. Iko, M. Okubo, and T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4865 (1986), **33**, 885 (1987).
- 2) Y. Nakamura, M. Kanbe, E. Takekuni, and T. Iida, *Colloid Polym. Sci.*, **279**, 368 (2001).
- 3) Y. Nakamura, M. Kanbe, E. Takekuni, and T. Iida, *Composite Interfaces*, **8**, 367 (2001).
- 4) 中村吉伸, 竹内一眞, 釜口章弘, 鍋田宗明, 飯田健郎, 日本接着学会誌, **43**, 43 (2007).
- 5) 中村吉伸, 竹内一眞, 鍋田宗明, 飯屋瑛二, 飯田健郎, 日本接着学会誌, **43**, 230 (2007).
- 6) J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 66 (1929).
- 7) J. Brandrup, and E. H. Immergut (Ed.), "Polymer Handbook (Third Edition)", John Wiley & Sons, Inc., (1989).
- 8) 中村吉伸他, 未発表.
- 9) 栗原福次, "高分子材料大百科", 日刊工業新聞社, 1999.
- 10) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942).
- 11) M. L. Huggins, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **43**, 1 (1942).
- 12) P. A. Small, *J. Appl. Chem.*, **3**, 71 (1953).
- 13) R. F. Fedors, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 147 (1974).
- 14) C. Lau, and Y. Mi, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **39**, 2390 (2001).
- 15) N. Belhaneche-Bensemra, A. Bedda, and B. Belaabed, *Macromol. Symp.*, **202**, 151 (2003).
- 16) W.-P. Hsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 3190 (2001).
- 17) S. Zhang, and J. Runt, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Physics*, **42**, 3405 (2004).
- 18) T. K. Kwei, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 307 (1984).
- 19) T. R. Lutz, Y. He, M. D. Ediger, H. Cao, G. Lin, and A. A. Jones, *Macromolecules*, **36**, 1724 (2003).
- 20) S. N. Cassu, and M. I. Felisberti, *Polymer*, **38**, 3907 (1997).
- 21) J. M. G. Cowie, I. McEwan, I. J. McEwen, and R. A. Pethrick, *Macromolecules*, **34**, 7071 (2001).
- 22) G. Polacco, M. G. Cascone, L. Petarca, A. Peretti, *Eur. Polym. J.*, **36**, 2541 (2000).
- 23) S. W. Kuo, and F. C. Chang, *Macromolecules*, **34**, 7737 (2001).
- 24) S. W. Kuo and F. C. Chang, *Macromolecules*, **34**, 5224 (2001).
- 25) R. Sh. Vartapetian, E. V. Khozina, D. Geschke, F. Rittig, M. M. Feldstein, A. E. Chalykh, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 2648 (2001).
- 26) S.-W. Kuo, and F.-C. Chang, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3112 (2001).
- 27) L.-T. Lee, and E.-M. Woo, *Polym. Int.*, **53**, 1813 (2004).
- 28) X.-D. Fan, Y.-L. Hsieh, J. M. Krochta, and M. J. Kurth, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1921 (2001).
- 29) W. Li, L. Shi, D. Shen, and J. Zheng, *Polym. Int.*, **27**, 57 (1992).
- 30) G. Kögler, and P. A. Mirau, *Macromolecules*, **25**, 598 (1992).
- 31) E. J. Vorenkamp, G. ten Brinke, J. G. Meijer, H. Jager, and G. Challa, *Polymer*, **26**, 1725 (1985).
- 32) D. Pinoit, R. E. Prud'homme, *Polymer*, **43**, 2321 (2002).
- 33) W.-P. Hsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 2797 (2004).
- 34) M. Sankarapandian, and K. Kishore, *Polymer*, **37**, 2957 (1996).
- 35) D. Dompas, G. Groeninckx, M. Isogawa, T. Hasegawa, and M. Kadokura, *Polymer*, **38**, 421 (1997).
- 36) S. H. Gordon, X. Cao, A. Mohamed, and J. L. Willett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 813 (2005).
- 37) T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123 (1956).
- 38) H. Y. Chen, E. V. Stepanov, S. P. Chum, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys.*, **37**, 2373 (1999).
- 39) J. Hartikainen, O. Lehtonen, T. Harmia, M. Lindner, S. Valkama, J. Ruokolainen, and K. Friedrich, *Chem. Mater.*, **16**, 3032 (2004).
- 40) W.-C. Lai, and W.-B. Liao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1562 (2004).
- 41) W.-P. Hsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2088 (2003).