明瞭な相分離構造を有する 熱可塑性ゲルとその工業的応用

真 下 成 彦^{*1}・王 小 榮^{*2}

Study of Thermoplastic Gels Having a Micro-Cellular Porous Structure and Their Potential on Industrial Applications

Naruhiko MASHITA¹⁾, Xiaorong WANG²⁾ (¹⁾ Bridgestone Corp. Chemical and industrial products materials development department. 1, Kashio-cho, Totsuka-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken, 244-8510, JAPAN. ²⁾ Bridgestone Americas Center for Research and Technology. 1200 Firestone Parkway Akron, OH 44317 USA.)

Novel non-aqueous physical gels based on a small amount of semi-crystalline thermoplastic elastomers and a large amount of oils of low molecular weight were studied. Morphological investigation of the gels by means of X-ray CT confirmed that the gels had three-dimensionally continuous polymer cells. We name this a "Microcellular Porous Structure". The network structure was formed by the phase separation of a homogeneous mixture of TPE/oil. It was observed that modulated structure due to spinodal like decomposition appeared in the initial stage of the phase separation; however, the modulated structure changed to the clear network structure of polymer-rich phase and clusters of spherical oil-rich phase in the late stage. Time evolution of the size D of a typical structure during the phase separation process at a constant temperature was estimated as $D \propto t^1$ in the initial stage and $D \propto t^{1/3}$ in the late stage. Industrial potentials of the gels and/or its super-structure were introduced. A cushion for medical and welfare use, a soft damping material made of physical gel and comb-like polymer for wide service temperature ranges, and thin film or coating having network structure were introduced.

Key Words : Thermoplastic elastomer, Physical gel, Morphology, X-ray CT, Spinodal decomposition.

1. 序 論

ここ数年、ナノテクノロジー(微細加工技術)を用いた新規な工業材料の創出が叫ばれている。これは材料のもつ微細な構造を制御することによって、構造に由来する新しい機能をもった材料を創出しようとする取り組みである。この目的の達成のためには、機能を有する構造を創出する方法、構造を定性・定量的に把握する方法、そして構造に由来する機能を見出し微細な構造がもつ性質とそれらの集合体である材料の機能を繋げる予測技術など総合的に解決すべき多くの課題が存在する。

では、ゲルとその内包する構造について、これらの課題

は解決されているのだろうか？一般にゲルとは架橋による3次元ネットワークをもつ高分子などの物質が多量の液体を含む状態を指し、固体としての特性を有する物質であると捉えられている¹⁾。ゲルの中で架橋点が微結晶や水素結合など分子鎖の物理的な会合によって形成されているものは物理ゲルと呼ばれ架橋点が共有結合で出来ている化学ゲルとは区別されている。一般に物理ゲルの架橋点では分子

^{*1}(株)ブリヂストン 化工品材料開発部 新素材・基盤技術開発ユニット(〒244-8510 横浜市戸塚区柏尾町1)主任部員、名古屋大学大学院理学研究科 博士(前期)課程修了。1988年、入社。専門は、高分子製品。日本ゴム協会：材料フォーラム：ゴムとナノテクノロジー調査委員会WG2リーダー、高分子学会会員、日本化学会会員、日本技術士会会員(化学部門)

^{*2}A senior research scientist, Bridgestone Americas Center for Research & Technology, 1200 Firestone Parkway Akron, OH 44317 USA. Ph.D. in the Chemical Engineering and Material Science in 1994 from Syracuse University and worked as a Research Associate at Chemical Engineering Department of Princeton University. 入社年度：1995. 専門分野：Dr. Wang currently research interests include: Supersoft Condensed Maters, Polymeric Nano-sizes Particles and Strings, Rheology of Metastable Liquids, Jamming Frictions and Glass Transitions. a member of American Physical Society and American Chemical Society.

鎖が集合体を形成している場合が多く、いわゆる房状ミセル構造が架橋の「点」として存在する模式図で表される。従来、天然物系物理ゲルを除くと、合成高分子系物理ゲルではクラスターが明瞭な構造として形態的に観察されている例は少なかった。廣川らが²⁾ *N*-イソプロピルアクリルアミド化学ゲルの不均一な架橋密度分布を共焦点レーザースキャン顕微鏡で観察した結果を報告しているが、ゲルのもつマイクロメートルオーダーの3次元的な構造に関する研究は始まったばかりである。

本論文では少量の結晶性熱可塑性エラストマー(以下単に「TPE」と称する)と多量の低分子量オイルからなる新しい非水系の熱可塑性ゲルについて報告する(本論文中には複数の系が登場するが総じて「本ゲル」と称する)。本ゲルは少量(10wt%程度)のTPEと多量の低分子量オイルを高温(およそ180℃以上)で混合し、得られた透明均一なTPE溶液を室温まで冷却固化することにより作ることができる。このゲルのもつマイクロメートルレベルの形態(Fig.1)は汎用の光学顕微鏡で比較的容易に観察できるため、今まで明瞭な物理像が得られていなかったゲルの微細な構造とその形成機構の詳細を実空間の像として捉えやすい。材料が含有する構造は観察が容易なだけでなく系全体に均一に作ることが可能である。工業的にも安定した材料と構造の提供が可能になる。

筆者らは1996年に当時判りつつあった本ゲルの基本的な特徴について報告した³⁾。今回は、前報との重複を可能な限り避けてその後の新しい研究成果⁴⁻¹³⁾の一端を報告する。報告する研究の多くは、筆者の一方が日本に、もう片方が北米にしながら約10年をかけて繋いできた共同作業の結果である。

2. 網状相分離構造の3次元構造

筆者らは本熱可塑性ゲルの網状相分離構造を光学顕微鏡(Fig.1)と走査型電子顕微鏡(Fig.2)を用いて観察し本ゲルの基本構造はポリマーの球状セルからなる相互連続構造であると推察してきた³⁾。しかしながら、それらの観察法ではゲルの表面付近の構造しか捉えることができなかった。

最近、医療と生化学の領域で活用が進んでいたX線CT

Fig.1 Optical micrograph of a semi-crystalline poly(ethylene-propylene) rubber and diisodecyl adipate gel. (Polymer concentration 12wt%) Bar=100 μ m.

Fig.2 SEM micrograph of a semi-crystalline poly(ethylene-propylene) rubber and diisodecyl adipate gel. (Polymer concentration 12wt%) Bar=100 μ m.

装置の解像度が上がり材料科学の領域にも適用が広まりつつある¹⁴⁾。X線CT装置は材料の構成物質が有するX線の線吸収係数の違いを利用し物質の空間分布を非破壊的に観察する装置である。構成物質のX線の線吸収係数が比較的似ているポリマーアロイやゲルであっても、その構成物質にハロゲン化合物などを加えることによって良好なコントラストが得られると期待できる。筆者らは京都工芸繊維大学の陣内助教授のグループと共同で、本ゲルのオイルを除去しそれをハロゲン系溶媒に置換しSPring-8の装置を用いることで明瞭なコントラストをもつゲルの高空間分解能3次元像を得ることに成功した⁹⁾。Fig.3はTPEとして結晶性エチレンプロピレン共重合体(JSR-EP01, $M_w = 2.0 \times 10^5$, 結晶化度12%, $T_m = 52^\circ\text{C}$, 以下「C-EPR」と称す)とジオンデシルアジペート($MW = 427$, 以下「DIDA」と略す)からなる熱可塑性ゲル(TPE量=12wt%)の3次元構造である。球状に見える部分がオイルリッチ相、オイルリッチ相を包むように連続の球状セル構造を形成している領域がポリマーリッチ相である。この非水ゲルの3次元構造は通常の光学顕微鏡下では非臨界組成の高分子ブレンドが形成する海島構造に類似の構造(つまり、球状のオイルリッチ相が島、それを取り囲むポリマーリッチ相が海の構造)に見えるが、X線CT像によればポリマーリッチ相だけでなく球状のオイルリッチ相も互いに連結していることが判る。今回観察した非水ゲルのオイルリッチ相の直径は大きなもので200 μ m程度になっている。これは相

Fig.3 Three-dimensional images: external appearance of physical gel of a semi-crystalline poly(ethylene-propylene) rubber(C-EPR) and diisodecyl adipate(DIDA) gel. (Polymer concentration 12wt%)

分離が進んだ結果である。(相構造の形成機構については後述する)。観察の結果、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡の観察結果に基づく筆者らの推察は正しいことがあらためて確認された。このようなセルが連結した構造はこれまでほとんど報告されたことが無いと思われる。筆者らはこの構造を「マイクロセル多孔構造: *Micro-Cellular Porous Structure*」と呼ぶことを提案している。

3. 構造の形成機構

本ゲルが有するマイクロメートルレベルのマイクロセル多孔構造はTPE溶液の熱誘起型相分離により生じる⁸⁾。

筆者らの研究と独立して、東京大学の田中らはポリマー溶液や大きく異なったガラス転移温度をもつ高分子のブレンド系の相分離過程において少量成分が系全体に繋がった網状組織を形成することを見出し「粘弾性相分離」という概念を提出している¹⁵⁾。物理の枠組みでは本ゲルの相分離挙動もこの「粘弾性相分離」の概念の範ちゅうに入ると思われるが、実際に本ゲルを構成するTPEとオイルの混合系の相分離過程を詳細に観察したところ興味深い知見が得られた⁸⁾。

Fig.4は230℃で充分混合し透明均一にしたC-EPR/DIDAの系(TPE濃度=12wt%)を60℃に急冷しそのまま保持したときの相分離構造の形成過程である。60℃に冷却後30秒後(a)と60秒後(b)では、観察された構造は高分子/高分子系のスピノーダル分解の初期に見られる変調構造に良く似ている。ところが、高分子/高分子系のスピノーダル分解では構造は自己相似的に成長するのに対し、本系では自己相似的な成長は続かず急冷後1分を過ぎたあたりから観察領域のいたる所でポリマーリッチ相は網状の構

Fig.4 Phase separation at 60℃ in the C-EPR/DIDA system (12wt% polymer concentration): 0.5minutes after quenching (a), 1.0minute(b), 1.5minutes(c), and 10minutes(d).

造を形成するのが観察される。急冷1.5分後では網状組織は観察領域の全体にわたって形成される(c)。その後、網状組織はより明瞭に観察できるようになり、網の径は網状組織が互いに合体することによって徐々に大きくなるのが観察される(d)。尚、本系を90℃に急冷した場合にも観察したが形態の変化の様子は基本的に同じであった。

Fig.5に構造の代表的なサイズ(D)の時間(t)変化をプロットしたグラフを示す。サイズ D はオイルリッチ相の短軸の長さ(幅)を各時間において測定したものをを用いた。網状の相構造が明瞭に観察できるようになって後はポリマーリッチ相に包まれた球状のオイルリッチ相の径を D としてプロットした。Fig.5下の光学顕微鏡写真内に代表的な D の測定部位を矢印で示した。Fig.5のグラフを見ると D が10~15 μm になったところで D の時間変化を示す直線の傾きが明らかに変わることがわかる。グラフ中の相分離初期の時間域には $D \propto t^1$ の線を点線で、相分離後期の時間領域には $D \propto t^{1/3}$ の線を実線で重ね書きしている。60℃に急冷した場合、急冷後の時間(t_c)約1.5分において系の代表的なサイズ(D_c)は約13 μm に到達し、そして、その時点より短時間側ではサイズの時間変化の傾きは1であり、一方、長時間側では傾きは1/3であることがわかる。90℃での結果は60℃での結果と基本的には同じであるが、傾きが変わる時間(t_c)が2.5分になりやや長時間側に移動している。60℃の t_c = 約1.5分はFig.4(c)に見られる変調構造が網状構造に変化する時間(t_T = 約1.5分)によく対応している。

Fig.5 Time-evolution of oil-rich phase as a function of time in the C-EPR/DIDA system (12wt% polymer concentration) at 60℃ and 90℃. Illustrations of measurement of typical size D , about 0.5minutes after quench at 60℃ (a), and about 10minutes after quench at 60℃ (b). Bar=100 μm .

この対応は90℃においても同じであることが確認されている。つまり、本ゲルのミクロセル多孔構造の形成過程において構造のサイズの時間発展則が変化し多孔構造になると成長速度が小さく(遅く)なる。

このような形態の変化と構造パラメーターの時間発展則の変化に関する研究は、1990年代にHashimotoら¹⁶⁾が非臨界濃度の高分子/高分子系のスピノーダル分解を時間分割の光散乱法を用いて研究し最大散乱強度 I_m と散乱極大をもつ波数 q_m の時間発展が相分離の途上で自発的に停止することを発見している。そして、その自発的な停止現象を動的なパーコレーションクラスター(PC)転位に関連しているとしている。(ここで、PC転位とは2相が相互に連続でいわゆるパーコレーション構造を形成している系が少量相が球状体のクラスターを形成する形態の変化をいう)。このように、非臨界組成の高分子/高分子系相分離過程においては構造パラメーターの時間発展則が変化することが実験的に見出されているが、本ゲルのような高分子/低分子系の形態変化と形態サイズの時間変化に関してはほとんど報告がなされていない。形態形成とその時間発展則の研究は高分子系の物理という学術的な意味だけでなく、後述する、優れた工業材料の提供と言う視点でも重要である。

4. 網状構造体の応用展開の可能性

本ゲルは網状相構造の特徴を活かした工業材料として高層ビル用のダンパーをはじめ多くの分野に使われてきた。ここでは、さらに筆者らが研究してきた医療・福祉向けクッション用途、櫛型ポリマーとの複合化による低硬度・高減衰性非水ゲル、薄膜下での相構造制御などを実際の応用事例を交えて示す。一般的な「ゲル」としての応用に限らず網状組織体の応用にまで及ぶが御容赦願いたい。

4.1 生体に近い感触を有する医療・福祉材料の創出

日本は人類史上稀に見る高齢化社会を迎える。政府の調査報告¹⁷⁾には「(平成)27(2015)年には高齢化率が26.0%、(平成)62(2050)年には35.7%に達し、国民の約3人に1人が65歳以上の高齢者という本格的な高齢社会の到来が見込まれている」とされており、社会政策上はそれら的高齢者へのケアへの準備が着々と進められている。これを新規な材料のニーズという視点で捉えると車椅子用のクッション材や褥瘡(じょくそう：いわゆる床ずれ)防止用シートなど人体への負荷が小さい材料の創出が求められる。

ゲルというと柔らかいが弱い材料であるというのが共通した認識であろう。ところが、本論文の網状相分離構造を有する非水系の熱可塑性ゲルでは生体に近い物性を持ち実際に力学的な負荷にも耐えるものを得ることができる。

Fig.6は光学顕微鏡で観察した結晶性の水添ブロックポリブタジエン(JSR-E6100P、以下「H-BR」と略す)とゴ

Fig.6 Optical micrograph of H-BR/ paraffinic oil system (a) and fat tissue of pork (b).

Fig.7 Viscoelastic properties of H-BR/paraffinic oil system and fat tissue of pork. frequency=1Hz, shear strain=1%, room temperature.

ム加工用パラフィン系オイルからなる非水ゲル(ポリマー濃度=12wt%)の構造(a)と街の肉屋で購入した比較的新鮮な豚肉の脂身の構造(b)である。非水ゲルではポリマーからなるミクロセル多孔構造がオイルを保持し、一方、生体ではこの顕微鏡像から判るように脂質が細胞膜に保持された構造をとっている。つまり、本ゲルは生体に類似の構造をもっていることから力学物性面でも似ていることが期待できる。Fig.7に両者のせん断変形下での粘弾性的性質の測定結果を示す。生体の粘弾性的性質と非水ゲルのそれはよく似ており同じ物性の材料を作ることは十分可能であると考えられる。

この材料を車椅子用のクッション材として加工し身障者の方にご協力を頂いて数日間使用いただき率直な感想を頂く検討をした。Fig.8は本ゲルクッションが使われた被験者の方から頂いた手紙のコピーである。文面から提供したゲルが車椅子用のクッションとして機能していることがわ

マットを使った感想

このマットは、一日中腰掛けても体が疲れなかった。

お尻も痛くなくて大変良い。

マットの厚さも軽さも丁度良く、腰も沈まず疲れない。

羊毛の部分は、毛足が長く滑らかで座り心地が良い。

また長時間、腰掛けてもむれない。

冬は暖かくてよきそうだが、夏は暑いのではないかと心配です。

次に、このマットの欠点をあげると、非常に重たいこと。

手が不自由な者には持ち上げられない。つかみどころが無くて扱いにくい。

マットが少し広すぎる。マットが壁の裏までできてしまう為、足が疲れやすい。

以上、三日間マットを使ってみた感想です。いろいろのマットを使用した私ですが、従来のウレタンやスポンジマットよりもずっと良いと思います。特に、車椅子を走行中、がたがた振動してもお尻に響かず痛くなかったので、褥瘡のある人には良いと思います。ただ重いことが難点です。なんとかならないでしょうか。

田 井

Fig.8 Letter from a physically-handicapped person who was a volunteer to test a physical gel used as a cushion on wheel chair.

かる。解決課題としては、蒸れ、重さ、サイズの問題などが判明した。これらは今後の重要な解決課題である。

4.2 櫛形ポリマーとの複合化による低硬度・高減衰・低セセット性ダンパー材料の創出

網状相分離構造を有する非水ゲルを特異な構造をもつ高分子を用いて作るとどのような物性が発現するのであろうか？例えば高分子として櫛型高分子を用いた場合には櫛型高分子に特有の力学特性が発現するだろうか？

精密合成や観察技術の発達によりデンドリマーや櫛型高分子を対象とした研究が進んでいる。最近、アルキルアミンとスチレン-無水マレイン酸交互共重合体を溶融混合する手法によりアルキル側鎖をもつ櫛型構造の高分子を作成する手法が報告されている¹⁸⁾。また、Wang^{19, 20)}は種々の長さのアルキル側鎖をもつスチレン-アルキルマレイミド交互共重合体を作成し得られた高分子にドデカンを混合した系がアルキル側鎖と主鎖が交互に重なったナノメートルサイズの層状構造を形成する事を報告している。

筆者らは櫛型高分子としてスチレン-オクチルマレイミド交互共重合体を含む結晶性高分子としてポリプロピレン(PP)からなる新規な熱可塑性樹脂を作成した(作成方法の詳細は引用文献¹⁰⁾を参照されたい)。それに低分子量オイルを混合して得た物理ゲルを用いてモルフォロジーと熱的および粘弾性的性質を調べたところ熱可塑性の力学的減衰材料の創生手法として有用な知見が得られた。

得られた本非水ゲルの形態、熱的、および粘弾性的性質を調べたところ以下の結果が得られた。本ゲルも光学顕微鏡で容易に観察できるマイクロメートルサイズの網状構造を有する。ゲルの室温での硬度はASKER-C硬度計で39度であり、系のガラス転移温度(T_g)は -55°C 、融点は 136°C 付近である。 20°C において $\tan \delta = 0.58$ (10Hz, 歪10%)を発現し、 100°C における圧縮永久ひずみ率は約50%である。

一般にゴム状弾性を示す高分子ではその主鎖の T_g 付近

において大きな $\tan \delta$ を示す。ところが、その高分子に低分子量のオイルを混合して膨潤する(低硬化化する)と系の T_g はオイルの混合量が増えるにしたがって低温へ移動し同時に T_g に由来する $\tan \delta$ は急激に小さくなる。したがって、低硬度で大きな $\tan \delta$ をもつ高分子材料を得ることは容易ではない。ところが、本研究のゲルの T_g は -55°C であるにもかかわらず、それより 70°C 以上高温の室温(20°C)付近で大きな $\tan \delta$ を発現する。本ゲルは 100°C での変形後においても形状の回復を示し幅広い温度範囲で使用可能な熱可塑性の力学的減衰材料となり得る。

本論文で述べた幾つかの応用の可能性と同様に、本非水ゲルの物性の発現機能についても不明な点が多く今後の研究課題である。しかしながら、上述のように網状相分離構造を有する非水ゲルと櫛型高分子を組み合わせることによって幅広い温度範囲で使用できる新しい熱可塑性の力学的減衰材料が得られる可能性を示す事ができた。

4.3 機能性表面の創出

ここまで報告した筆者らの研究では、本ゲルの構造形成の観察はその構造サイズより十分大きな空間内で生じたものを捉えている。一方、最近になって、次元的に異質な条件下(薄膜：2次元、細管：1次元)での高分子系の相分離挙動の研究が進んでいる。これは平面や線上など低次元での相分離挙動の研究という物理学的な意義だけでなく、工業的にも超撥水性表面の創出²¹⁾など構造に由来した機能発現法として期待できる。本ゲルはここまで繰り返し述べているように構造の観察が容易なだけでなく粘度の低い高分子溶液であるため実験的にこれら薄膜や細管中への導入が容易であり良い研究対象となりうる。

Fig.9はC-EPR/DIDA系のゲルをアセトンで洗浄圧搾し、DIDAを除去したポリマーの骨格だけを得たものの表面に小さな水滴を乗せた顕微鏡写真である。はすの葉の上で水が球状になることは“lotus effect”などという名前でよく知られているが、本系においてもその表面の微細な凹凸により水は大きな接触角を持ち球状になる。

では、この現象を使えば撥水性表面を任意に作る事ができるかというところとそれほど簡単ではない^{12, 13)}。Fig.10はC-EPR/DIDA系(ポリマー濃度=12wt%)を2枚のガラス板を用いて作った楔形セルの間で相分離させたときの光学

Fig.9 Microphotograph of water particle on a surface of micro-cellular polymeric foam made from C-EPR/DIDA gel.

Fig.10 Phase structure of a 12 wt% c-EPR/DIDA solution in a wedge-like film geometry films after quenched from 150 to 60 °C, and held isothermally for 10 minutes

Fig.11 A schematic drawing of the morphology change observed in a wedge-like film geometry.

顕微鏡での観察結果である。さらに Fig.11 にそれを模式図的に示した。ガラス板の間は楔形になっているので、ポリマー溶液が相分離する空間(厚み)が徐々に変化する。本系は十分広い(厚い)空間ではマイクロセル多孔構造をとることなのだが、大変興味深いことに、空間(厚み)が狭くなるとポリマー相はネットワーク構造を作らず、ひも状から球状の独立相になることが見出された。この現象はポリマー濃度を 12wt% に高くしても基本的に同様であり、また、ガラス表面を撥水処理して濡れ性を変えても、片側のガラス板を除去しスピンコート法で薄膜化しても同様であった。つまり、この系では厚み数ミクロン以下では面全体に網状の組織体を作ることができず、さらに厚み $1\mu\text{m}$ 以下ではポリマー相はドット状にしかならないことになる。

拘束空間における高分子系の相分離の特異な挙動については最近熱心に研究が行われており、十分広い空間とは異なった幾何学形態が観察される場合があることが報告されている。上述の様に、高分子/低分子系からなる本系では空間が拘束されるのにしたがって形態相転位とでも言うべき変化が見出された。この現象の詳細な機構は未だ不明であり今後更なる研究が必要である。

以上のように、本論文では筆者らが見出した特異な構造を持つ熱可塑性ゲルとその構造の応用の可能性について簡単に報告した。本研究の成果が高分子科学の新しい知見としてだけでなく実際の工業材料・技術としても有望であることをご理解いただき考えるヒントになれば幸いである。

References

- 1) Ogino, K., Fushimi, T., Osada, Y., Yamauchi, A.: "Gel -Soft Material No Kiso To Ouyou", Sangyotosho, (1991)
- 2) Hirokawa, H.: *Koubunshi*, **48**, 400 (1999)
- 3) Fukahori, Y., Mashita, N.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **69**, 608 (1996)
- 4) Fukahori, Y., Mashita, N., Wakana, Y.: *Koubunshi Ronbunshu*, **55**, 768 (1998)
- 5) Fukahori, Y., Mashita, N.: *Polymer for Advanced Technology*, **11**, 472 (2000)
- 6) Mashita, N., Fukahori, Y.: *Koubunshi Ronbunshu*, **57**, 596 (2000)
- 7) Mashita, N., Fukahori, Y.: *Koubunshi Ronbunshu*, **58**, 66 (2001)
- 8) Mashita, N., Fukahori, Y.: *Polymer Journal*, **34**, 719 (2002)
- 9) Mashita, N., Minamikawa, T., Uesugi, K., Jinnai, H.: *Koubunshi Ronbunshu*, **60**, 373 (2003)
- 10) Mashita, N., Wakana, Y., Horikawa, Y.: *Koubunshi Ronbunshu*, **60**, 369 (2003)
- 11) Mashita, N., Fukahori, Y.: *Journal of Applied Polymer Science*, **95**, 107 (2005)
- 12) Wang, X., Mashita, N.: *Polymer*, **45**, 2711 (2004)
- 13) Wang, X., Mashita, N.: *to be submitted*.
- 14) Uesugi, K., Suzuki, Y., Yagi, N., Tsuchiyama, A., Nakano, T.: *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, **A467 - 468**, 853 (2001)
- 15) Tanaka, H.: *J.Chem.Phys.*, **100**, 5323 (1994)
- 16) Hashimoto, T., Takenaka, M., Izumitani, T.: *J.Chem.Phys.*, **97**, 679 (1992)
- 17) Naikaku-fu, "Heisei 15nendo Koureika Hakusho".
- 18) Vermeesch, L., Groeninckx, G.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1365 (1994)
- 19) Wang, X.: *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **37**, 667 (1999)
- 20) Wang, X.: *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 642 (2000)
- 21) Erbil, H. Y., Demiral, A. L., Avci, Y., Mert, O.: *Science*, **299**, 1377 (2003)

日本語表記引用文献

- 1) 荻野一善, 伏見隆夫, 長田義仁, 山内愛造: 「ゲル-ソフトマテリアルの基礎と応用」, 産業図書 (1991)
- 2) 廣川能嗣: 高分子, **48**(6), 400 (1999)
- 3) 深堀美英, 真下成彦, 日本ゴム協会誌, **69**(9), 608 (1996)
- 4) 深堀美英, 真下成彦, 若菜裕一郎: 高分子論文集, **55**(12), 768 (1998)
- 5) 真下成彦, 深堀美英: 高分子論文集, **57**(9), 596 (2000)
- 6) 真下成彦, 深堀美英: 高分子論文集, **58**(2), 66 (2001)
- 7) 真下成彦, 南川直史, 上杉健太郎, 陣内浩司: 高分子論文集, **60**(7), 373 (2003)
- 8) 真下成彦, 若菜裕一郎, 堀川泰郎: 高分子論文集, **60**(7), 369 (2003)
- 9) 内閣府発行「平成 15 年度高齢化白書」