ポリ酢酸ビニル溶融物および濃厚溶液の粘度と 分子量、温度および濃度との関係*

中 保 治 郎**

The Interrelationship of Molecular Weight, Concentration, Temperature and Viscosity in the Bulk and Concentrated Solutions of Polyvinyl Acetate

by

Haruo NAKAYASU

(Central Research Laboratory, Kurashiki Rayon Company, Okayama)

The viscosity measurements of polyvinyl acetate (PVAc) in the bulk and in the concentrated solutions were carried out in diethyl phthalate and in cetyl alcohol with capillary and pipet type viscometers in the molecular weight range from 1.34×10^5 to 7.95×10^5 , the concentration range from 1.0 to 0.106 in weight fraction and the temperature range from 35 to 157°C.

In a wide range of the variables covered in this study, the interrelationship of the viscosity of the bulk and solutions of PVAc, η , the chain length Z_w , the concentration (Volume fraction v , of polymer) and the temperature T can be represented by the following formulas:

$$\log \eta = 3.40 \log Z_w + \frac{1.41 \times 10^{10} e^{2.26v}}{T^4} + 3.60 \log v - 10.05 \text{ for } Z_w \geq Z_c$$

$$\log \eta = (1.98v + 0.52) \log Z_w + \frac{1.41 \times 10^{10} e^{2.26v}}{T^4} - 4.15v - 3.35 \text{ for } Z_w \leq Z_c$$

The dependence of critical chain length Z_c on concentration is represented as;

$$Z_c \cdot v = 575.$$

The relationship between the viscosity and the chain length was examined further by correcting the effect of free volume. The viscosity data were reduced to the values corresponding to the free volume state for the reference molecular weight by employing the theories and literature values of Ninomiya *et al.*, Fujita *et al.*, and Pezzin. The reduced viscosities were proportional to Z_w in the short chain length range where $Z_w \leq Z_c$. The further reduction based on the concentration dependence of free volume made it possible to superpose the reduced viscosity logarithmically plotted against Z_w for different concentrations by shifting them parallel to the horizontal axis. The shift factors were examined by the theory proposed by Onogi *et al.*

The magnitude of the slippage factor in Bueche's theory was estimated with the data in this study. It was considered that the effect of solvent on the slippage factor was relatively small.

(Received May 25, 1970)

1 緒 言

ポリ酢酸ビニル (PVAc) の溶融物および濃厚溶液の粘度については、Long¹⁾、小野木ら²⁾、岸本³⁾、および Fox⁴⁾らによって報告されており、粘度と分子量、温度、濃度との関係の検討、分子鎖のからみ合いについての考察、自由体積理論の適用などが行なわれている。これらの報告において、粘度の測定は広い条件範囲にわた

っているが、まだ測定が充分に行なわれていない条件域もあるように思われる。

本研究においては、PVAcの分別物について、分子量、濃度、温度を広い範囲に変えて粘度測定を行ない、今までの研究で、測定値が不足していると思われる高濃度域のデータをそろえて、粘度と分子量、温度および濃度との関係を調べ、従来発表されている理論および経験則を適用して考察を行なう。

2 実 験

2.1 試料

Engelman⁵⁾によって重合され、分別された PVAc の分別物を使用した。PVAc はベンゾインを感光剤と

* 本報を「ポリビニルアルコール系高分子その他の溶液および皮膜の粘弾性(第6報)」(Viscoelastic Properties of Solutions and Films of Polymers Related to Polyvinyl Alcohol and Other, VI)とする。

原稿受理 昭和45年5月25日

** 正 会 員 倉敷レイヨン(株)中央研究所 倉敷市酒津青江山

して Black ray ultra-violet lamp (3600-4000 Å) を用い、30℃および-70℃で重合したもので、重合時間は1.5~42時間、重合率は0.3~10%の範囲にわたっている。分別はペンゼン-リグロインの系によって行なわれ、分子量はメチルエチルケトン溶液の極限粘度 $[\eta]$ (100 cc/g) を35℃で測定し、次式によって計算した。

$$\log M_w = 1.41 \log [\eta] + 5.45 \quad (1)$$

測定に用いた分別物の分子量範囲は $1.34 \times 10^6 \sim 7.95 \times 10^8$ にわたっている。

溶剤としては PVAc の良溶剤といわれているジエチルフタレート (DEP と記す) のほかに、貧溶媒としてセチルアルコールを用いた。Fig. 1 には、濃度3%の PVAc 分別物のセチルアルコール溶液の沈殿温度と分子量の逆数との関係を示した。

Fig. 1. Precipitation temperature of 3% solutions of PVAc fractions in cetyl alcohol.

2・2 測定

溶液の調製は次のようにして行なった。密栓付の瓶に PVAc 分別物および溶剤を精秤した。瓶の中にはガラス被覆をした鉄片を入れておいた。これを1日に数回昇温し、強力な磁場で鉄片をゆっくりと動かして内容物をかくはんした。この操作を約1ヶ月続けた。測定の直前に重量を測って濃度を決定した。溶液は濃度10.6~84.0%の範囲にわたって調製した。

粘度の測定には毛管型^{7,8)}およびピペット型⁹⁾の粘度計を使用した。毛管型粘度計は内径約1mmの毛管で作られ、一端より適当な間隔で4個所に目盛を付けたものである。ピペット型粘度計は内径約1mmの毛管の一端から約10cmの位置にふくらみを付けたもので、ふくらみの上下に目盛をつけている。いずれの場合においても、粘度計の毛管の先端を粘度管内の試料液中に挿入し、毛管内部を減圧(圧力 P)にするか、試料液の表面を加圧(圧力 P)して、試料液が粘度計の二つの目盛の間を上昇する時間 t を測定し、次式によって粘度 η を計算した。

$$\eta = CPt \quad (2)$$

C は粘度計の常数で、毛管の内径、目盛の位置によって計算し、別に粘度既知の液体で検定を行なって計算値との一致を確かめた。

80℃以上の高温での測定に対しては有機液体の蒸気浴および油浴を、また80℃以下の低温での測定に対しては恒温水槽を使用して温度を一定に保った。

2・3 PVAc の安定性の検討

粘度管に試料を入れ、管内の窒素置換を行なった後に 10^{-2} mmHg に減圧して、160℃、180℃および200℃で1時間加熱し、加熱前後の試料のメチルエチルケトン溶液の $[\eta]$ を35℃で測定した。Table I に示すように、160℃の加熱では $[\eta]$ に変化は認められないが、180℃以上の温度での加熱では $[\eta]$ の上昇が認められる。

Table I. Comparison of intrinsic viscosities $[\eta]$ of PVAc which were heated at different temperatures for 1 hr., in methyl ethyl keton (MEK) at 35℃.

PVAc Sample	Heating temperature	$[\eta]$ (100 cc/g) MEK 35℃
A	160℃	0.222
A	180℃	0.232
A	200℃	0.256
A	Before heating	0.222
B	160℃	0.233
B	Before heating	0.233

(PVAc A was polymerized at 30℃. and B was polymerized at -70℃)

つぎに数種の PVAc の分別物について、160℃で粘度測定を行ない、以後順次温度を変えて135℃、108℃、80℃で測定した後に、ふたたび160℃で測定を行なって、はじめの160℃での測定値と比較すると、粘度の変化率は5%以内であった。これらの結果により、粘度測定は160℃以下の温度で行なうことにし、35~157℃の間で測定した。

3 結果および考察

3・1 粘度と鎖長の関係

Fig. 2 には、種々の温度における PVAc 分別物の熔融粘度 η を鎖長 Z_w に対して両対数プロットをして示した。データは長鎖長域ではこう配3.4の直線で、また短鎖長域ではこう配が3.4よりも小さい直線で近似でき、これら二つの直線の交点は温度の低下とともに若干短鎖長側にずれる傾向が見られる。粘度と鎖長の関係に対し、重合温度の影響は認められない。

Fig. 3 には分子量の異なる PVAc 分別物の DEP 溶液の157℃における粘度を濃度に対して両対数プロットをして示した。

Fig. 2. Plots of $\log \eta$ vs. $\log Z_w$ for PVAc fractions for different temperatures. Symbols are for polymers polymerized at 30°C. (●) and at -70°C. (○).

Fig. 3. Plots of $\log \eta$ vs. $\log C$ (Weight fraction of polymer) for solutions of PVAc fractions in DEP at 157°C.

Fig. 4. Plots of $\log \eta$ vs. $\log Z_w$ for solutions of PVAc fractions in DEP for five concentrations (Wt. fraction) at 157°C.

Fig. 4には、Fig. 3の曲線より内挿法によって五つの濃度における157°Cの粘度を求め、鎖長に対して両対数プロットをして示した。溶融粘度の場合と同様、

長鎖長域のデータはこう配3.4の直線で、また短鎖長域のデータはこう配が3.4より小さく、かつ濃度が低下するとう配が小さくなるような直線で近似できる。これら二つの直線の交点で定義される臨界鎖長 Z_c は濃度が低下すると増加している。図を見ると、低濃度の溶液に対しては、 Z_c は二つの直線を外挿した交点で表わされる仮想鎖長であることがわかる。

PVAc 分別物のセチルアルコール溶液の123°Cにおける粘度を濃度に対して両対数プロットをし、内挿法によって五つの濃度における粘度を求めて鎖長に対して両対数プロットをするとFig. 5のようになった。粘度の鎖長依存性は DEP 溶液のそれと類似している。

Fig. 5. Plots of $\log \eta$ vs. $\log Z_w$ for solutions of PVAc fractions in cetyl alcohol for five concentrations (Wt. fraction) at 123°C.

短鎖長域における粘度と鎖長の両対数プロットは、DEP 溶液、セチルアルコール溶液ともに次式で表わされるこう配 α をもった直線によって近似できる。

$$\alpha = 1.98\nu + 0.52 \quad (3)$$

α は直線のこう配、 ν はポリマーの体積分率である。

3・2 粘度の温度依存性

まず広い温度範囲にわたって粘度の温度依存性を表現できる Fox¹⁰⁾らの次式によってデータを整理した。

$$\log \frac{\eta_2}{\eta_1} = B' \left(\frac{1}{T_2^{a+1}} - \frac{1}{T_1^{a+1}} \right) e^{-\frac{\beta}{M_n}} \quad (4)$$

ここに T は絶対温度、 M_n は数平均分子量、 B' 、 a および β は定数である。 a の値を変えて $\log \eta$ を $1/T^{a+1}$ に対してプロットすると、 $a=3$ で直線関係が得られた。これはFox¹⁰⁾らがKokes¹¹⁾らのデータから推定した値と一致する。PVAc 分別物の DEP 溶液について、同じ分子量で濃度が異なる場合、および濃度が約50%で分子量が異なる場合の $\log \eta$ と $1/T^4$ の関係は、Fig. 6に示すようにいずれも直線で表わされ、そのこう配は分子量によっても変わらず、濃度によって変わる。種々の溶液について、このこう配の対数を ν に対してプロットすると、Fig. 7のように直線で表わされ、図より粘度の濃度依存性を次のように表わすことができる。

$$\log \eta \propto 1.41 \times 10^{10} \cdot \frac{e^{2.26\nu}}{T^4} \quad (5)$$

Fig. 6. Representation of data which show temperature dependence of viscosity of solutions of PVAc in DEP according to equation (4).

Fig. 7. Dependence of the slope of $\log \eta$ vs. $1/T^4$ plot for solutions of PVAc in DEP and in cetyl alcohol on concentration (Volume fraction).

つぎに粘度の温度依存性について WLF 式¹²⁾の適用を試みた。PVAc の溶融物について、基準温度 T_s を 352°K にとり、 $(T - T_s)/\log(\eta/\eta_s)$ を $(T - T_s)$ に対してプロットすると Fig. 8 に示すように直線近似ができる。図より WLF 式の係数を定めると次式を得る。

$$\log \frac{\eta}{\eta_s} = -\frac{7.64(T - T_s)}{84 + T - T_s} \quad (6)$$

Fig. 8. A plot for the determination of coefficients of WLF equation for temperature dependence of bulk viscosities of PVAc fractions for $T_s = 352^\circ\text{K}$. Symbols are for PVAc fractions of molecular weight 39700 (○), 19000 (△) and 9230 (●).

Table II. Coefficients of WLF equation, f_g and α value for bulk viscosity of PVAc.

	c_1^g	c_2^g	f_g	α
This study	17.2	44	0.0252	5.74×10^{-4}
Data reported by Williams <i>et al.</i> , ¹³⁾	15.6	46.8	0.0280	6.00×10^{-4}

PVAc のガラス温度 $T_g = 303^\circ\text{K}$ を基準温度とする WLF 式の係数を求め、さらに T_g における自由体積分率 f_g 、および自由体積の熱膨張率 α_f を求めて、Williams らの値と比較した。Table II に示すように、本研究で求めた値は、Williams らが報告した値とはほぼ一致している。

3.3 粘度、鎖長、温度および濃度の関係を表わす実験式

PVAc の溶融物および溶液の粘度 η と鎖長 Z_w ・温度 T および濃度 v の関係を広い範囲にわたって表わすことができるような実験式を求めた。広い温度範囲に適用できるようにするため、粘度の温度依存性は(4)式によって表わした。粘度の鎖長依存性はわかっている

$$\log \eta = \alpha \log Z_w + 1.41 \times 10^{10} \cdot \frac{e^{2.26v}}{T^4} + \phi(v) \quad (7)$$

$$Z_w \geq Z_c \text{ のとき } \alpha = 3.4$$

$$Z_w \leq Z_c \text{ のとき } \alpha = 1.98v + 0.52$$

実験値を用いて(7)式右辺の $\phi(v)$ の値を計算し、 $\phi(v)$ を v と関係づけると Fig. 9 および Fig. 10 に示すようになる。すなわち $Z_w \geq Z_c$ の場合には(7)式の $\phi(v)$ を $\log v$ に対して、また $Z_w \leq Z_c$ の場合には v に対してプロットすると直線関係が得られた。図より $\phi(v)$ を定めると、PVAc の $\eta \sim Z_w \sim T \sim v$ の関係を表わす実験式は次式のようにになった。

$$Z_w \geq Z_c \text{ の場合:}$$

$$\log \eta = 3.4 \log Z_w + \frac{1.41 \times 10^{10} e^{2.26v}}{T^4} + 3.60 \log v - 10.05 \quad (8)$$

Fig. 9. Representation of data for determination of function $\phi(v)$ for $Z_w \geq Z_c$ in equation (7).

Fig. 10. Representation of data for determination of function $\psi(v)$ for $Z_w \leq Z_c$ in equation (7).

$Z_w \leq Z_c$ の場合

$$\log \eta = (1.98v + 0.52) \log Z_w + \frac{1.41 \times 10^{10} e^{2.26v}}{T^4} - 4.15v - 3.35 \quad (9)$$

(8)および(9)式は、PVAc 分別物の分子量範囲 $1.34 \times 10^6 \sim 9.23 \times 10^5$ 、濃度範囲 $1.0 \sim 0.25$ (体積分率)、温度範囲 $79 \sim 157^\circ\text{C}$ にわたって、DEP 溶液および 123°C 以上の温度のセチルアルコール両溶液に適用できる。

粘度と鎖長の関係は、分子量によって変わる自由体積の影響を受ける。この影響を除いて粘度と鎖長の関係を調べるために、本研究の試料の調製法より考えて、 $M_w/M_n = 1.3$ を仮定し、数平均分子量 M_n のポリマーの $T^\circ\text{K}$ における自由体積 f を表す二宮らの次式¹⁴⁾

$$f = 0.0325 + 5.9 \times 10^{-4}(T - 313.2) + \frac{51.5}{M_n} \quad (10)$$

および藤田¹⁵⁾、Pezzin¹⁶⁾ による自由体積の加成性を示す次式

$$F = \phi_1 f_1 + \phi_2 f_2 \quad (11)$$

F : 全自由体積

ϕ_1, ϕ_2 : 溶剤およびポリマーの体積分率

f_1, f_2 : 溶剤およびポリマーの自由体積

と、DEP についての次の値

$$f_v = 0.025 \quad \alpha = 8.2 \times 10^{-4} \quad T_g = -85^\circ\text{C}$$

とを用いて、粘度を無限大鎖長の自由体積 $f_{M\infty}$ に対応する値に換算して、鎖長に対して両対数プロットをすると、Fig. 11 のようになった。

(8)および(9)式を求めた方法をここでも用いると、Fig. 11 のデータは次式によって表わされる。

$Z_w \geq Z_c$ の場合

$$\log \eta_{\text{corr.}} = 3.4 \log Z_w + \frac{1.41 \times 10^{10} e^{2.26v}}{T^4} + 3.60 \log v - 10.15 \quad (12)$$

$Z_w \leq Z_c$ の場合

$$\log \eta_{\text{corr.}} = \log Z_w + \frac{1.41 \times 10^{10} e^{2.26v}}{T^4} + 1.20 \log v - 3.54 \quad (13)$$

Fig. 11. Logarithmic plots of reduced viscosity η_{corr} against Z_w for solutions of PVAc fractions in DEP for five concentrations (Volume fraction) at 157°C .

二宮らの結果と同様に、短鎖長域の粘度と鎖長の両対数プロットはこう配1の直線で表わすことができる。この実験式を求める際に、 M_w/M_n の値を1.3と仮定したが、この値を2.0と仮定しても(13)式の係数はわずかに変わるだけで、あらい近似として使用できる。

3・4 臨界鎖長と濃度の関係について

Fig. 4, 5およびFig. 11より各濃度に対する Z_c を求めて v に対して両対数プロットをすると、Fig. 12 のようになり、若干の任意性はあるが、データはこう配-1の直線で近似をすることができる。これより、高濃度域を含む広い濃度範囲にわたる PVAc の Z_c と v の関係は次式で表わすことができる。

$$Z_c \cdot v = 575 \quad (14)$$

なお(12)、(13)式において、 $Z_w = Z_c$ とおけば、両式の $\eta_{\text{corr.}}$ は等しいので、両式の右辺を等置すると(14)式と同じ式を得る。

Fig. 12. Logarithmic plot of critical chain length Z_c against v .

3・5 粘度・鎖長曲線の重ね合わせ

Fig. 11を見ると、データを単に横軸に平行に移動するだけでは、重ね合わせを行なうことができないことがわかる。重ね合わせを行なうためには縦方向の移

動が必要である。Fig. 11 のデータに、さらに次式に

$$\log \frac{\eta_{\text{bulk}}}{\eta_c} = \left(\frac{1}{f_{\text{bulk}}} - \frac{1}{f_c} \right) \frac{1}{2.3} \quad (15)$$

したがって、濃度によって自由体積が異なる効果の補正を行なうと、データを横軸に平行移動することにより重ね合わせを行なうことができる。(15)式の η_{bulk} および η_c は、溶融物および濃度 c の溶液の粘度、 f_{bulk} および f_c は、溶融物および濃度 c の溶液の自由体積である。この重ね合わせを行なった結果を、Fig. 13 に示した。

Fig. 13. Superposed viscosity data of PVAc-DEP solution for $v=0.5$ at 157°C . Viscosity data were reduced to the values corresponding to the free volume state for reference molecular weight and concentration.

小野木らの理論²⁾によれば、濃厚溶液の $\log \eta \sim \log M$ 曲線の重ね合わせが可能のとき、溶液の濃度を c 、密度を ρ 、ポリマーの分子量を M とし、おのおのの基準に選んだ値を c_0 、 ρ_0 および M_0 とすれば、

$$\log \frac{c\rho}{c_0\rho_0} = -\frac{\beta}{\alpha} \log \left(\frac{M}{M_0} \right) \quad (16)$$

が成立し、係数 β/α が臨界点の条件

$$\rho c Z^{\beta/\alpha} = \text{一定} \quad (c=c_c \text{ または } Z=Z_c) \quad (17)$$

の係数 ϵ と、次式で関係づけられている。

$$\frac{\beta}{\alpha} = 3\epsilon - 1 \quad (18)$$

Fig. 13 の重ね合わせを行なう際の $c\rho/c_0\rho_0$ を、 M/M_0

Fig. 14. A logarithmic plot of $c\rho/c_0\rho_0$ vs. M/M_0 . These values were used to obtain the superposed viscosity data in Fig. 13.

M_0 に対して両対数プロットをすると、Fig. 14 に示すように直線で表わされる。そのこう配より、 $\beta/\alpha=1.0$ を得、(17)式は

$$\rho c Z = \text{一定} \quad (Z=Z_c) \quad (19)$$

となって(14)式と同形になる。

3.6 Bueche の理論におけるすべり係数について
(12)、(13)および(14)式に示した粘度と鎖長の両対数プロットのこう配、および Z_c と v の関係をみると、高濃度域で測られた PVAc の粘度に対しては、Bueche の式が適用できそうに思われる。よって次には、これらの式で示される値を用いて、Bueche の式のすべり係数 S が、溶剤の添加によってどのように変わるかについて考察を行なう。

Bueche の粘度式は次式で示される。

$M \geq M_c$ に対して

$$\eta^* = \frac{\rho^2 A^2}{36} \cdot r_m^5 M_0 \cdot M^{*3.5} \cdot K^2 \cdot f_0 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} S^n (2n-1)^{3/2} \quad (20)$$

$M \leq M_c$ に対して

$$\eta = \frac{\rho A}{36} \cdot r_m^2 \cdot \frac{M}{M_0} \cdot f_0 \quad (21)$$

ここに ρ は密度、 A は Avogadro 数、 r_m は自乗平均鎖端間距離 R_e を用いて $r_m^2 = R_e^2/M$ で表わされている。 f_0 はセグメント間の摩擦係数、 k は結合定数 (= 定数/ Z_c)、 S はすべり係数、 M 、 M_c 、 M_0 はそれぞれ分子重量、臨界分子重量、およびモノマー単位の分子重量である。

(20)および(21)式のとって、各項の $\log v$ の変化に対する変化量を求め、 f_0 に関する項を消去すると次式を得る。

$$\frac{\partial \log \eta^*}{\partial \log v} - \frac{\partial \log \eta}{\partial \log v} = -2 \frac{\partial \log Z_c}{\partial \log v} + \frac{5}{2} \cdot \frac{\partial \log \left(\frac{R_e^2}{M} \right)}{\partial \log v} + \frac{\partial \log \varphi(s)}{\partial \log v} \quad (22)$$

ここに $\varphi(s) = \sum_{n=1}^{\infty} S^n (2n-1)^{3/2}$ である。

(12)、(13)式より左辺の値を、また(14)式より右辺第1項の値を求め、これらの式が PVAc のセチルアルコール溶液の沈殿温度付近で測られたデータを含むことから、右辺第2項は他の項に比べて小さいと仮定して省略すれば次式を得る。

$$\frac{\partial \log \varphi(s)}{\partial \log v} = 0.4 \quad (23)$$

Bueche は s の値として $v=1.0$ に対して $s=1/3$ を与えた。この値を用いて(23)式の計算を行ない、さらに s と v の関係を求めて両者をプロットすると、Fig. 15 のようになった。図を見ると、 s の濃度依存性は比較的小さいように思われる。

4 結 言

PVAc の溶融物ならびに DEP およびセチルアルコ

Fig. 15. Concentration dependence of slippage factor s in Bueche's theory¹⁷⁾.

ール溶液の粘度を、毛管型およびピペット型粘度計を用いて、分子量範囲 $1.34 \times 10^6 \sim 7.95 \times 10^8$ 、濃度範囲 $1.0 \sim 0.106$ (重量分率)、および温度範囲 $35 \sim 157^\circ\text{C}$ にわたって測定し次の結果を得た。

(1) 上述の条件範囲で、PVAc の溶融物、DEP およびセチルアルコール溶液の粘度と、鎖長、温度および濃度との関係を明らかにし、おのおのの関係を表わす実験式を求めた。

(2) 上述の条件範囲では、臨界鎖長と濃度 (ポリマーの体積分率) の積は一定になった。

(3) 二宮ら、藤田らおよび Pezzin の理論および文献値を引用して、自由体積の影響を補正して粘度と鎖長の関係を調べた。この補正を施した粘度は、短鎖長域 ($Z_w \leq Z_c$) で Z_w に比例する。自由体積の濃度依存性の影響をあわせて補正すれば、種々の濃度に対する粘度と鎖長の関係曲線は、鎖長軸に平行な移動によって重ね合わせることができ、その際の移動係数について、小野木らの理論を適用して考察した。

(4) 本研究のデータより、Bueche の理論における

すべり係数の大きさを推定した。溶剤がすべり係数に及ぼす影響は比較的小さいと思われる。

本研究は、一部を除き米国 Mellon Institute において、T. G. Fox 博士のご指導のもとに行なわれた。記して感謝の意を表する。また PVAc の分別試料を提供された B. A. Engelman 氏に感謝する。

(昭和36年10月16日 第10回レオロジー討論会にて一部を講演)

参 考 文 献

- 1) Long, V. C., Ph. D. Thesis., University of Michigan (1958).
- 2) 小野木重治, 升田利史郎, 日化, **88**, 231 (1967).
- 3) Kishimoto, A., J. Polymer Sci., **A2**, 1421 (1964).
- 4) Berry, G. C., and T. G. Fox, Adv. Polymer Sci., **5**, 261 (1968).
- 5) Engelman, B. A., 未発表データ.
- 6) Munn, G. E., 私信.
- 7) Flory, P. J., J. Am. Chem. Soc., **62**, 1057 (1940).
- 8) Fox, T. G., and P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2384 (1948).
- 9) Fox, T. G., and P. J. Flory, J. Appl. Phys., **21**, 581 (1950).
- 10) Fox, T. G., S. Gratch, and S. Loshaek, "Rheology I", p. 450 (1956) R. Eirich ed. Academic, New York
- 11) Kokes, R. J., and F. A. Long, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6142 (1953).
- 12) Williams, M. L., R. F. Landel, and J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3701 (1955).
- 13) Williams, M. L., and J. D. Ferry, J. Colloid Sci., **9**, 479 (1954).
- 14) Ninomiya, K., J. D. Ferry, and Y. Ohyanagi, J. Phys. Chem., **67**, 2297 (1963).
- 15) Fujita, H., and A. Kishimoto, J. Polymer Sci., **34**, 393 (1961).
- 16) Pezzin, G., J. Appl. Polymer Sci., **10**, 21 (1966).
- 17) Bueche, F., J. Chem. Phys., **25**, 599 (1956).