熱分解ガスクロマトグラフィーによるスチレン系架橋高分子の構造解析と動的粘弾性測定法・膨潤度測定法による結果との比較[†]

大 場 恵 史* 栗 田 典 之* 栢 森 豊*
田 島 雄 二* 高 橋 良 彰** 野 田 一 郎*
石 田 康 行* 大 谷 肇* 柘 植 新*

Characterization of Cross-Linked Polystyrenes by Pyrolysis-Gas Chromatography and Comparison with those by Dynamic Mechanical Analysis and Swelling Measurement

by

Keishi OBA*, Noriyuki KURITA*, Yutaka KAYAMORI*, Yuji TAJIMA*, Yoshiaki TAKAHASHI**,
Ichiro NODA*, Yasuyuki ISHIDA*, Hajime OHTANI* and Shin TSUGE*

Structural information of the styrene-ethylene glycol dimethacrylate (St-EGDM) cross-linked copolymers obtained by Pyrolysis-gas chromatography (Py-GC) was compared with those obtained by conventional dynamic mechanical analysis and swelling measurement. The monomer ratios of St/EGDM in the highly cross-linked polymers determined by Py-GC were in fairly good agreement with the monomer feed ratios, while those estimated indirectly by the conventional methods were considerably higher than the feed ratios. Furthermore, the St contents estimated by Py-GC for the polymer samples obtained in low conversion were found to be extremely lower than the feed ratios suggesting that the cross-linking domains would be formed at the early stage of the polymerization. These observations suggest that the network structures of the cross-linked polymers in this work would be inhomogeneous to a great extent mainly due to the potential presence of the cross-linking domains in which EGDM monomer units are localized.

Key words : Dynamic mechanical analysis, Pyrolysis-gas chromatography, Swelling, Polystyrene, Cross-linked polymer, Cross-linking domain

1 緒 言

高分子鎖が3次元的に架橋し、網目構造を形成した架橋高分子は、その特異な性質を活用して加硫ゴムや熱硬化性樹脂などの用途で広く工業的に用いられている。これら架橋高分子の諸物性は、その構造、特に架橋密度に強く依存するため、その解析がしばしば求められる。しかし架橋高分子はあらゆる溶媒に不溶であるため、その特性評価に適用できる分析手法は非常に限定されており、十分満足できる解析がなされているとは限らない。

これまで、架橋高分子の架橋構造の解析は、主としてそれらの力学的強度や膨潤度など諸物性値の測定結果から、架橋密度を間接的に推定する方法により行われてきた。^{1)~3)}これらの手法は、架橋高分子の諸物性値が架橋密度に大きく依存することを利用しているが、化学架橋高分子では、架橋剤が均一に分布した均一網目にはならず、架橋点が集合して存在する架橋ドメインや、片末端が重合に関与せず遊離した状態の鎖などを含む不均質な網目構造が形成されていることが知られている。^{4)~7)}こうした網目構造の不均一性が架橋高分子の諸物性に強く影響す

るため、観測された物性値は、系内の架橋密度を必ずしも正確に反映しないという問題点も指摘されてきた。⁵⁾

一方、高分子の一般的な化学構造の解析に最も威力を発揮している核磁気共鳴法 (NMR) などをもってしても、試料の溶液化が困難な架橋高分子については、それらの微細構造の詳細なキャラクタリゼーションを行うことはほとんど不可能である。また、近年、固体高分解能 NMR の手法が著しい進歩を遂げてはいるものの、一般には、固体状態の架橋高分子の詳細な化学構造解析を行い得るほどの、十分な分解能と感度をもつには至っていない。

これに対して、近年、高性能化が進んだ熱分解ガスクロマトグラフィー (Py-GC) は、試料の形態や溶解性の制約をほとんど受けないことから、さまざまな架橋高分子の分析にかなり広く適用されており、特定の系については、架橋密度の平均値などを、直接的に求めることができるようになってきた。^{8)~10)}しかしながら、架橋高分子試料に関して、各種物性測定法と NMR や Py-GC などの機器分析法の両者による測定結果を比較検討し、総合的

[†] 原稿受理 平成 14 年 3 月 18 日 Received Mar. 18, 2002

* 名古屋大学大学院工学研究科応用化学専攻 〒464-8603 名古屋市中千種区不老町, Dept. of Applied Chemistry, Graduate School of Eng. Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603

** 正 会 員 九州大学大学院総合理工学研究院物質科学部門 〒812-8581 福岡市東区箱崎, Dept. of Molecular and Material Sci., IGSES, Kyushu Univ. Higashi-ku, Fukuoka, 812-8521

に架橋構造を解析した研究はこれまでほとんど報告されていない。そこで本研究では、ラジカル共重合により調製したスチレン系架橋高分子について、Py-GC によって直接的に求められた架橋剤組成と、従来法である動的粘弾性および膨潤度測定から理論を介して間接的に推定した架橋密度から求めた組成とを比較して、当該架橋高分子の実際の化学構造に関する新たな知見を得ることを目的とした。

2 実験方法

2・1 試料

Table I に、測定に用いた架橋高分子試料を示す。これらの試料は、スチレン (St)、架橋剤エチレングリコールジメタクリレート (EGDM) および、開始剤 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) をベンゼンに溶解し (St および EGDM の合計モノマー濃度で約 70wt%)、この溶液を、テフロン製の反応容器 (内径約 25mm、深さ約 5mm) に入れ、さらにステンレス製の器具で密閉し、65℃で 24 時間ラジカル共重合して、重合および架橋反応を十分に進行させることにより得られた。ここでは、総モノマー量および開始剤量をほぼ一定に保ち、架橋剤に対するモノマーのモル比 (St/EGDM、以後、仕込比) を約 20 ~ 100 の範囲で変化させた試料を調製した。反応終了後、得られた重合体からベンゼンを用いて可溶成分を抽出除去し、残った不溶成分を真空乾燥して、架橋高分子試料として各測定に供した。なお、得られた架橋高分子試料の収率は、いずれの場合も 90% 以上であった。

架橋反応が高度に進行したこれらの試料に加えて、重合反応の初期過程を調べるために、重合時間を短くして転化率を抑えた試料も調製し、Py-GC 測定に供した。これらの試料は、A-1 または A-5 とモノマー仕込比を同一にして、反応時間のみを 1 ~ 6 時間の範囲で変化させて調製したものである。この際、A-1 とほぼ同一の仕込比 (St/EGDM = 20.1) で調製した試料の内、反応時間 1 時間のもの、また A-5 とほぼ等しい仕込比 (St/EGDM = 76.4) で調製した試料の内、反応時間 2 時間までのものでは、不溶成分が得られなかったため、生成したポリマ

ー溶液から、比較的高分子量の成分を、メタノール中で再沈殿し、乾燥後 Py-GC 測定に供した。その他の試料は、いずれも不溶化が進行したため、上記の架橋高分子試料と同様の抽出および乾燥を行い Py-GC 測定に供した。

2・2 動的粘弾性測定

重合、抽出および乾燥後に得られた A-1 ~ A-6 の架橋高分子試料のそれぞれから、直径約 9 mm、厚さ約 2 mm のディスク状の試料片を切り出し、粘弾性測定を行った。ここでは、直径 15 mm の平行円盤を備えたレオメトリックス社製の RSAII を用いて、3 g 荷重下で 0.5 % の正弦的なひずみ (周波数領域 1 ~ 100Hz) を与える圧縮実験を行った。なお、本実験で採用した荷重およびひずみの値は、あらかじめ、それらを系統的に変化させた予備実験を行い、線形領域であることを確認して決定されたものである。

2・3 膨潤度測定

膨潤度測定は、粘弾性測定を行った後のディスク状の試料を用いて、25℃、ベンゼン中で行った。膨潤した試料の重量の経時変化を測定したところ、膨潤開始から 48 時間後には、試料の重量が十分に平衡値に達したため、48 時間後を平衡膨潤と仮定して膨潤度を求めた。なお、A-6 の試料では他と著しく異なる結果が得られたが、この試料には膨潤中にき裂等が生じており、その結果正確に測定できていないと判断して、そのデータは棄却した。

2・4 Py-GC 測定

Py-GC 測定は、水素炎イオン化検出器 (FID) を備えたガスクロマトグラフ (HP5890) の注入口に、縦型加熱炉型の熱分解装置 (Yanaco GP-1018 改良型) を直結したシステムを用いて行った。まず、約 100μg の極微量の微粉碎した架橋高分子試料を、微量天秤を用いて、白金製の試料カップに秤取する。この試料カップを、あらかじめ 500℃に保った熱分解装置の炉心へと自由落下させて導入し、He キャリヤーガス中で試料の瞬間的な熱分解を行う。この際、試料の均質化をはかり、十分に高い熱分解効率を達成するために、試料 A-1 ~ A-6 については、膨潤度測定を行った後に、再び乾燥したディスク状の架橋高分子試料片を、重合時間を短くした試料については、乾燥し得られた高分子試料を、凍結粉碎机 (Spex フリーザーミル 6750) を用いて、可能な限り微細な粉末状にし、Py-GC 測定に供した。

熱分解装置内で熱分解により生成した熱分解生成物は、ヘリウムのキャリヤーガス流 (約 50ml/min) とともにスプリッターに移送され、そこで約 50 : 1 に分割されて、キャピラリー分離カラムに対する適正流量 (約 1ml/min) が分離カラムに導入され、分離されて検出される。分離カラムには、無極性の溶融シリカキャピラリーカラム (分離カラム: Hewlett Packard Ultra 1 50m × 0.20mm I. D., 0.33μm 膜厚 polydimethylsiloxane film) を用いた。カラム温度は毎分 5℃の速度で 50 から 300℃まで昇温した。

なお、得られたパイログラム上のピークの同定は、主として、縦型加熱炉型の熱分解装置 (Shimadzu PYR-

Table I. Cross-linked St-EGDM copolymer samples prepared for 24 hours.

Sample code	Monomer ratio [St / EGDM] ^a (mol / mol)	Monomer concentration (wt%)	Initiator concentration [(St + EGDM) / AIBN] ^b (mol / mol)
A-1	20.1	69.0	107
A-2	29.2	70.0	99.4
A-3	43.5	70.1	94.3
A-4	53.8	67.7	103
A-5	76.4	70.8	102
A-6	102	65.2	98.5

^a St: Styrene. EGDM: Ethylene glycol dimethacrylate.

^b AIBN: 2, 2'-Azobisisobutyronitrile.

4A) を取り付けたガスクロマトグラフ/質量分析計 [GC/MS (Shimadzu QP-5050)] を用いて行った。

3 実験結果および考察

3・1 動的粘弾性測定

まず、動的粘弾性測定の結果に理想ゴム弾性の理論を適用し、架橋点間分子量 M_c を求め、試料中の架橋剤単位 (EGDM) に対するモノマー単位 (St) の組成比 r_c を求めることを試みた。まず、測定を行った試料中で、架橋剤の割合が最も多いことが予想される A-1 について、130～190℃で測定を行った。Fig. 1 に、試料 A-1 の貯蔵および損失弾性率 (それぞれ E' および E'') の 160℃を基準温度とした周波数依存性のマスターカーブを△および□でそれぞれ表した。また、Fig. 2 に、Fig. 1 のデータから求めたシフトファクター (a_T) の温度依存性を、実線で表したポリスチレンについて報告されている実験結果¹¹⁾ とともに示す。

Fig. 2 に示したように、今回調製した架橋高分子試料中で、架橋剤の割合が最も多いことが予想される試料 (A-1) でも、各温度における a_T が、実線で示したポリスチレンのそれとおおむね一致している。したがって、A-1 以外の各架橋高分子試料についても、 a_T はポリスチレンのそれとほぼ一致すると考えられるため、それらの架橋剤組成依存性、すなわち試料による違いはほとんどないと仮定することができる。そこで、すべての試料について 160℃で測定を行った。1～100Hz の測定周波数領域で、ほぼ一定の値を示した貯蔵弾性率 E' の平均値を、試料の弾性率 E とみなし、架橋点間平均分子量 M_c を以下に示すゴム弾性の理論式 (1) に従って求めた。^{5), 11)}

Fig. 1. Frequency (ω) dependence of the storage and loss moduli (E' and E'') for sample A-1.

Fig. 2. Temperature dependence of the shift factor (a_T) for sample A-1. Reference Temperature (T_s) is 160.

$$E = \frac{3\rho RT}{M_c} \quad (1)$$

ここで、 ρ は架橋高分子試料の密度 (1.05 g cm^{-3})、 R は気体定数 ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)、また T は測定温度 (433 K) である。次に、式 (1) により得られた M_c を用いて、架橋剤単位 (EGDM) に対するモノマー単位 (St) の組成比 r_c を以下に示す式 (2) に従って求めた。

$$r_c = \frac{2M_c}{104} \quad (2)$$

ここでは、架橋剤である EGDM 単位のすべての末端二重結合が重合に関与し、かつ片末端が遊離したポリマー鎖が存在しないこと、すなわち架橋剤 1 単位あたり 2 本のポリスチレン分子鎖が存在することを仮定して、組成比を計算している。また、104 はスチレン単位の分子量である。

Fig. 3 に、A-1～A-6 の各架橋高分子試料について、試料調製時のモノマー仕込比と、動的粘弾性測定の結果から求めた組成比 r_c との関係を示す。仕込比と粘弾性測定から求めた組成比 r_c との関係は、比較的直線性の良い相関を示しているが、均一網目の場合の傾き 1 の直線からずれており、 r_c の値は、仕込比より約 4～11 倍も高くなっている。各試料の転化率がいずれも 90% 以上であり、試料中の組成は仕込組成からそれほどずれないはずであることを考慮すると、この系においては弾性率に対して有効に寄与している架橋点の数は、架橋剤の仕込比の減少に伴って大きく減少していると考えられる。

3・2 膨潤度測定

次に、架橋高分子試料をベンゼン中で膨潤させ、平衡膨潤に達したと仮定できる 48 時間後に、溶媒を含む試料の重量を測定し、以下の手順に従って、試料中の EGDM に対する St の組成比 r_s を推算した。

まず、試料の平衡膨潤度 (平衡膨潤に達した架橋高分子ゲル試料の体積の、膨潤前のゲル試料の体積に対する比: Q) を、次の式 (3) に従って求めた。¹²⁾

Fig. 3. Relationship between the monomer ratio in feed and r_c determined by dynamic mechanical analysis of the cross-linked polymers.

$$Q = \frac{V_{C,D} + (W - W_{C,D})/d_{Bz}}{V_0} \quad (3)$$

ここで, $V_{C,D}$ および $W_{C,D}$ はそれぞれ, 乾燥した状態の架橋高分子試料の体積および重量であり, W は平衡膨潤に達した試料の溶媒を含んだ重量である. また, d_{Bz} は膨潤度測定に用いたベンゼンの密度 (0.874 g cm^{-3}) である. なお, 膨潤前のゲル試料の体積 V_0 は, 試料調製直後の溶媒を含んだ状態の体積である.

次に式 (3) により得られた平衡膨潤度 (Q) から, 式 (4) に示した Flory-Rehner の理論式¹²⁾ によって, 架橋点間平均分子量 M_s を求めた.

$$M_s = \frac{v_1 \bar{n} (Q^{-1/3} - Q^{-1/2})}{\ln(1 - \phi) + \phi + \chi \phi^2} \quad (4)$$

ここで, v_1 はベンゼンのモル体積 ($89.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) であり, ϕ は平衡膨潤状態における架橋高分子の体積分率, χ は以下の式 (5) によって表される, St-ベンゼン系の相互作用パラメーターである.¹³⁾

$$\chi = 0.47 - 0.25\phi \quad (5)$$

最後に式 (4) により得られた M_s を用いて, 架橋剤単位 (EGDM) に対するモノマー単位 (St) の組成比 r_s を式 (2) と同様に, 次の式 (6) に従って求めた.

$$r_s = \frac{2M_s}{104} \quad (6)$$

Fig. 4 に, A-1 ~ A-6 の各架橋高分子試料について, 試料調製時のモノマー仕込比と膨潤度測定によって求めた組成比 r_s との関係を示す. この図においても, 前述の動的粘弾性測定で得られた結果と同様に, 仕込比と組成比 r_s との間には, 比較的良好な正の相関を示すが, r_s の値は, 架橋剤比率の減少に伴って仕込比よりも著しく高い値になっている. 粘弾性測定と膨潤度測定から得られた結果は比較的良好一致を示しているが (Fig. 7 参照), それらの仕込比からのずれは, これらの測定法が, 系を弾性体として見た場合に有効に作用している架橋点を観測しているだけで, 内部の化学組成を反映する結果を与

Fig. 4. Relationship between the monomer ratio in feed and r_s determined by swelling measurement of the cross-linked polymers.

えないことが原因であると考えられる. そこで次に, 共重合体の組成分析に威力を発揮する Py-GC による測定を行った.

3・3 Py-GC 測定

Fig. 5 に, 試料 A-1 を 500°C で熱分解して得られたパイログラムを示す. このパイログラム上には, スチレン連鎖に特徴的なスチレンモノマー, ダイマーおよびトライマーのピークに加えて,^{8), 9), 14), 15)} EGDM 単位由来の熱分解生成物であるメタクリル酸ビニルのピークがはっきりと観測されている. スチレン系の高分子では, パイログラム上で, もとのポリマー鎖が, スチレントライマーまでのいずれかの熱分解生成物として, ほぼ定量的に観測されることが知られているので,¹⁵⁾ これらのピーク強度を用いて, 各架橋高分子試料について, EGDM に対する St の組成比 r_p を以下に示す式 (7) に従って求めた.

$$r_p = \frac{P_M/7.9 + 2P_{SD}/15.9 + 3P_{ST}/23.9}{P_{EGDM}/4.75} \quad (7)$$

ここで, P_{SM} , P_{SD} , P_{ST} and P_{EGDM} は, スチレンモノマー, ダイマー, トライマーおよび EGDM 由来の生成物のピーク強度であり, 7.9, 15.9, 23.9 および 4.75 は, それぞれの熱分解生成物の FID に対するモル感度補正係数, すなわち有効炭素数¹⁶⁾ である. またここでは, P_{SD} および P_{ST} に, それぞれの熱分解生成物中に含まれる St モノマー単位の数に応じて, 2 あるいは 3 が乗じてある.

Fig. 6 に, A-1 ~ A-6 の各架橋高分子試料について, 試料調製時のモノマー仕込比と Py-GC 測定によって求めた組成比 r_p との関係を示す. この図に示すように, すべての試料で, 仕込比と組成比 r_p は, かなり良く一致している. この結果は, いずれも十分に重合反応が進行した高い転化率の試料であることを考慮すれば妥当であり, 従来法である動的粘弾性および膨潤度測定とは異なり, Py-GC により当該架橋高分子の化学組成をほぼ正確に求め得ることを示している.

Fig. 5. Typical pyrogram of the cross-linked St-EGDM copolymer (A-1).

Fig. 6. Relationship between the monomer ratio in feed and r_p determined by Py-GC of the cross-linked polymers.

The solid line was obtained by least squares applied for r_p values.

Fig. 7. Relationship between r_c (Δ), r_s ($\square$) vs. r_p .

^a r_c , r_s and r_p : Monomer ratio determined by viscoelasticity and swelling measurements and PY-GC, respectively.

3・4 Py-GC と従来法の結果を合せた架橋構造の解析

Table II に、各架橋高分子試料 A-1 ～ A-6 中の EGDM に対する St の組成比について、Py-GC により直接的に求めた値を、従来法である粘弾性測定・膨潤度測定から求めた値と比較して示した。この表には、粘弾性測定により得られた弾性率 E 、膨潤度測定により得られた膨潤度 Q 、それらの値からそれぞれの理論式を介して求めた架橋点間平均分子量、 M_c および M_s も併せて示した。さらに、Fig. 7 に r_p と r_c または r_s の関係を示した。

すでに述べたように、Py-GC によって求めた組成比 r_p は、試料調製時の仕込比とかなり良く一致している。一方、粘弾性および膨潤度測定によって得られた組成比 (r_c および r_s) は、互いにはおおよそ一致しており、 r_p とともに比較的良好な正の相関を示している。しかし r_c および r_s の絶対値は架橋剤比率の減少に伴って r_p よりも著しく大き

な値になっている。

以上述べてきた Py-GC と従来法によって得られた結果を総合して推定した、本研究で調製したスチレン系架橋高分子のネットワーク構造の模式図を Fig. 8 に示す。この図のように、当該架橋高分子中には、●で示した架橋剤 (EGDM) 単位がほぼ試料調製時の仕込比で架橋高分子中に取り込まれているものの、それらのかなりの部分は、弾性率に有効に寄与する架橋点の形成に関与しているわけではなく、それらが局在化して存在する架橋ドメインを形成していると考えられる。これは、St と EGDM の反応性比 (0.40 : 0.64)¹⁷⁾ から考えても妥当な推論であると思われる。そこで、この推論を検証するために、転化率を抑えて調製した試料の組成比 r_p を Py-GC 測定により求め、重合の初期課程での、反応の進行に伴う架橋剤の導入率を調べた。

Table II. Comparison of the molar ratios for the cross-linked copolymer samples determined by Py-GC with those by conventional measurements.

Sample code	Monomer ratio [St / EGDM] (mol / mol)	Py-GC r_p^a	Dynamic mechanical analysis			Swelling measurement		
			E^b [$\times 10^5$] (Pa)	M_c^c [$\times 10^3$]	r_c^c	Q^d	M_s^e [$\times 10^3$]	r_s^e
A-1	20.1	22.1	23.6	4.81	92.5	2.32	2.88	55.4
A-2	29.2	36.4	14.0	8.10	156	3.19	6.67	128
A-3	43.5	46.5	7.85	14.4	277	3.10	11.3	217
A-4	53.8	63.4	4.76	23.8	458	5.28	28.2	542
A-5	76.4	79.6	2.81	40.4	777	6.07	35.6	685
A-6	102	94.1	1.99	57.0	1100	-	-	-

^a r_p : St/EGDM ratio determined by Py-GC.

^b E : Young's modulus.

^c M_c and r_c : Average molecular weight between the cross-links and St/EGDM ratio determined by the dynamic mechanical analysis.

^d Q : Equilibrium swelling ratio.

^e M_s and r_s : Average molecular weight between the cross-links and St/EGDM ratio determined by the swelling measurement.

Fig. 8. Possible structures of the St-EGDM cross-linked polymer studied in this work.

● EGDM unit.

Fig. 9に、仕込比の異なる2通りの場合について求めた、重合時間と組成比 r_p との関係を示す。この図に示すように、いずれの仕込組成の場合でも、試料の組成比 r_p は、重合時間が短く転化率の低い試料ほど、仕込比に比べてかなり低い値（すなわち架橋剤の割合が高い）を示しているが、6時間重合した試料および、重合反応がほぼ定量的に進行していることが推定される、重合時間24時間の試料では、仕込比とほぼ等しい r_p の値を示している。

この実験結果からも、本研究で調製した架橋高分子のように、架橋剤の反応性が高い系では、重合反応の初期段階において、架橋剤がある程度優先的に重合する結果、

Fig. 9. Relationship between the polymerization time and r_p for the polymer samples in low conversion.

重合反応が十分に進行した架橋高分子中には、Fig. 8に示したような、架橋剤単位が集合して存在する架橋ドメインが形成され、最終的に不均一な網目構造を形成していると考えられる。今後は、Py-GC測定を活用しながら、反応性比と有効架橋密度の関係をより系統的に調べ、従来法により推定される架橋密度の評価結果の信頼性をさらに詳しく検討する必要がある。

動的粘弾性測定に協力していただいた、株式会社メニコンならびに同社の安藤一郎氏に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 山下普三, 高分子, **31**, 1006 (1982).
- 2) D. J. P. Harrison, W. R. Yates and J. F. Johnson, JMS Rev. Macromol. Chem. Phys., **C25**, 481 (1985).
- 3) 高橋 彰, 田中順子, 加藤忠哉, 高分子論文集, **46**, 571 (1989).
- 4) 柴山充弘, 表面, **32**, 31 (1994).
- 5) 梶原莞爾, “ゲルハンドブック”, 長田義仁, 梶原莞爾編, p.70 (1997) エヌ・ティー・エス.
- 6) 梶原莞爾, 高分子, **48**, 396 (1999).
- 7) 一階文良, 柴山充弘, 高分子加工, **48**, 154 (1999).
- 8) H. Nakagawa and S. Tsuge, Macromolecules, **18**, 2068 (1985).
- 9) H. Nakagawa, Y. Matsushita and S. Tsuge, Polymer, **28**, 1512 (1987).
- 10) S. Mao, S. Tsuge, H. Ohtani, S. Uchijima and A. Kiyokawa, Polymer, **39**, 143 (1998).
- 11) 村橋俊介, 藤田 博, 小高忠男, 蒲池幹治編, “高分子化学”, p.237 (1993) 共立出版.
- 12) P. J. Flory (岡小天, 金丸競共訳), “高分子化学 下”, p.522 (1953) 丸善.
- 13) J. Brandrup and E. H. Immergut, “Polymer Handbook”, p.436 (1989) John Wiley & Sons.
- 14) H. Ohtani, T. Yuyama, S. Tsuge, B. Plage and H. -R. Schulten, Eur. Polym. J., **26**, 893 (1990).
- 15) Y. Ito, H. Ohtani, S. Ueda, Y. Nakashima and S. Tsuge, J. Polym. Sci., Part A, **32**, 383 (1994).
- 16) A. D. Jorgensen, V. C. Stamoudis and K. C. Pisel, Anal. Chem., **62**, 683 (1990).
- 17) R. H. Wiley and E. E. Sale, J. Polym. Sci., **42**, 491 (1960).