有機溶媒浸漬によるPMMAの粘弾性的性質の変化

九州歯科大学大学院歯学研究科歯科理工学専攻 (指導 林 一郎教授)

矢 鳴 律 生

Changes of Viscoelastic Properties of Polymethyl Methacrylate Soaked in Various Organic Solvents

By

Ritsuo Yanaru

Department of Dental Physicotechnology (Direct. : Prof. Ichiro Hayashi)

Kyushu Dental College, Kitakyushu, Japan

The viscoelastic properties of polymethyl methacrylate have already been studied in detail and made clear by A. V. Tobolsky, A. E. Woodward, J. D. Ferry and others. They studied only its behavior in the atmospheric surroundings while in dental usages it is used selectively in oral cavity. The mechanical behavior in the air is surmised to be considerably different from that in saliva. To make clear such difference, the author measured the stress relaxation of specimens soaked in water as well as various organic solvents and examined their influence. The results obtained are as follows:

- 1) In course of dissolving of polymethyl methacrylate in organic solvents there can be found two different types of behavior, i. e. swelling and cracking, according to the solvents used.
- 2) The stress relaxation modulus of the soaked in acetone, benzene, xylene, eugenol is lower in the room temperature range than that of the unsoaked, while the glass transition temperature is not apparently changed by soaking.
- 3) The glass transition temperature of the specimen soaked in chloroform, which belongs to the swelling type, is lower than that of the unsoaked.
- 4) The specimen soaked in ethyl alcohol, which belongs to the swelling type, has more of temporary, physical cross-links provided by molecular chain entanglements than that of the unsoaked.
- 5) The stress relaxation behavior of the specimen soaked in water (37°C) is similar to that of the unsoaked.
- 6) The specimen prepared directly by polymerization of pure monomer (MM specimen) and the specimen prepared by the dental method starting from monomer liquid and polymer powder (MP specimen) can not be relaxed so easily as the specimen prepared by heat pressing of polymer powder (PP specimen).

I 緒 言

1937年, ポリメタクリル酸メチル (PMMA) が義歯床用材料として初めて歯科材料に取り入れられて以来,

PMMAの需要度は急激に高まり現在では義歯の作製, 欠損歯の補綴, 充填などに用いられている。

PMMAの物性に関する研究はすでに Tobolsky¹⁾, Woodward²⁾, Bueche³⁾, Ferry⁴⁾らにより数多く行なわ

れ、その粘弾性的挙動もほぼ明確になっている。しかしそのほとんどが空気中での挙動について論じたもので、重合レジン の口腔内での挙動や有機溶媒による影響について論じたものは Tylman, Peyton, 林, 井上ら⁵⁻¹⁰⁾によってなされているに過ぎない。そこで著者は応力緩和測定により、調製法を異にする 3 種の試料について、水および数種の有機溶媒に一定時間浸漬した場合の挙動と無浸漬の場合の挙動とを比較検討し分子レベルでの考察を加えた。

II 実験装置

この実験に使用した装置¹¹⁻¹²⁾(Fig. 1)は当教室で作製したものである。その原理図は Fig. 2 に示す。まずフ

Fig. 1 Stress Relaxation Apparatus

イルム状試験片をチャック(C)間にはさみ、微動駆動部(A)を回して試料に一定の単純引張りひずみを与える。試験片に生ずる応力は測定器上部の非接着型ストレインゲージ(TI-120-500)(D)で電気信号に変換し、増幅器(F)で増幅した後、電子管式自動記録装置(G)で記録する。試験片に与えた引張りひずみは、ダイヤルゲージ(B)で $\frac{1}{1000}$ mm まで読み取ることができる。測定に使用した機器(D, F, G)はいずれも東洋ボールドウィン KK 製である。高分子材料は温度依存性が大きいため、試験片の周辺はできるだけ温度変化がないようにしなければならない

Fig. 2 Schematic Diagram showing the Principle of Stress Relaxation Apparatus

い。そのため、測定はガラス製のシリコンオイルバス(E)中で行ない、試験片周辺の温度変化は常に $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以内になるように制御した。

III 応力緩和の理論的考察

a 緩和弾性率 $Er(t)$ ¹³⁻¹⁵⁾

緩和弾性率は Hooke の法則より次式で与えられる。

$$Er(t) = \frac{f(t)}{\gamma} \quad (1)$$

ただし $f(t)$ は応力、 γ は試料のひずみである。

b 温度—時間の重ね合わせ原理の適用¹⁶⁻¹⁷⁾

20~25 種類の温度で得られた実測緩和弾性率

$Er(t)$ —時間(t) 曲線を時間の対数軸にそって移動し、任意の基準温度での $Er(t)$ —t 曲線に重ね、一本の合成曲線にする前に、緩和弾性率の値を密度と温度について補正しなければならない。基準温度を $T_0(^{\circ}\text{K})$ とすると

$$Er(t)_{\text{red}} = \frac{T_0 d_0}{T d} Er(t) \quad (2)$$

ただし $Er(t)_{\text{red}}$ は換算緩和弾性率、 d_0 は基準温度 T_0 での試料の密度、 d は温度 $T(^{\circ}\text{K})$ での試料の密度、 $Er(t)$ は実測緩和弾性率である。

(2) 式はゴム弾性理論から導かれたものであるが、試料の密度変化が小さいため密度の影響は無視できる。したがって (2) 式は次のように書き換えられる。

$$Er(t)_{\text{red}} = \frac{T_0}{T} Er(t) \quad (3)$$

各温度で得られた $Er(t)$ —t 曲線を (3) 式を用いて

$Er(t)_{\text{reg-t}}$ 曲線に書き換えた後、 T_g での曲線に重ね合わせる。この際各曲線を時間の対数軸にそって移動させる量は次式で与えられる。

$$\log t - \log t_0 = \log a_T \quad (4)$$

ただし a_T は移動係数である。

粘弾性理論によれば、基準温度としてその試料のガラス転移温度 (T_g) を選んで重ね合わせを行なう場合、 T_g 以上では移動係数の対数 $\log a_T$ と $(T - T_g)$ ($^{\circ}\text{K}$) の関係は次式 (WLF式) で示される。

$$\log a_T = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + T - T_g} \quad (5)$$

C 緩和過程における見かけの活性化エネルギー^{21~22)}

WLF 式が成立つ場合、緩和過程における見かけの活性化エネルギー (ΔH) は次式で与えられる。

$$\Delta H = 2.303 R \left\{ \frac{d(\log a_T)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right\} \quad (6)$$

ただし、 R は気体定数、 T は温度 ($^{\circ}\text{K}$)、 a_T は移動係数である。

(5) 式を (6) 式に代入すると (6) 式は次式のように書き換えられる。

$$\Delta H = \frac{4.12 \times 10^3 T^2}{(51.6 + T - T_g)^2} \quad (7)$$

d 緩和スペクトル (第1次近似法)

緩和時間の分布は次式^{23~25)} で定義される。

$$Er(t) = \int_0^{\infty} Er(\tau) \exp(-\tau/t) d\tau \quad (8)$$

ただし $Er(t)$ は緩和弾性率、 $Er(\tau)$ は緩和スペクトルである。緩和弾性率は $\log Er(t) - \log t$ 曲線として表わしたため、

(8) 式を対数目盛にした場合について考える。

$$Er(\tau) = \frac{H(\ln \tau)}{\tau} \quad (9)$$

とし、微分形で表わすと

$$H(\ln \tau) d(\ln \tau) = Er(\tau) d\tau$$

となるから、(8) 式は次式のように書き換えられる。

$$Er(t) = \int_0^{\infty} H(\ln \tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d(\ln \tau) \quad (10)$$

$$\left. \begin{array}{ll} 0 < t \leq \tau \text{ のとき} & \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = 1 \\ t > \tau \text{ のとき} & \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = 0 \end{array} \right\}$$

となる第一近似法では (10) 式は

$$H(\ln \tau) = - \left[\frac{d\{Er(t)\}}{d(\ln \tau)} \right]_{t=\tau} \quad (11)$$

のようになる。

次に緩和弾性率 $Er(t)$ も対数目盛で表わすとすれば (11) 式は次式のようになる。

$$H(\ln \tau) = - \left[Er(t) \frac{d\{\ln Er(t)\}}{d(\ln t)} \right]_{t=\tau} \quad (12)$$

IV 実験材料と試験片の作製

1 実験材料

本実験に使用した材料は、試薬 1 級のメタクリル酸メチルならびに義歯床用レジンとはほぼ同じ平均粒度 (67 ミクロン) と粘度平均分子量 (30 万) を有し、顔料その他を含まない一次製品の透明なパール状ポリメタクリル酸メチルである^{26~28)}。

2 測定試料

測定に供した試料は次の 3 種類である。

(1) パール状ポリマーのみを表面を滑らかに研磨した 2 枚の真鍮板の間に錫箔を介してはさみ、 180°C に 10 分間加熱しながら加圧融着しフィルム状としたもの。以後この試料を **PP** と略記する。

(2) ポリマー対モノマーの重量比を 2:1 とし、モノマー重量の 0.5% の過酸化ベンゾイルを加え (1) の場合と同じプレスを用いて歯科の通法に準じた乾熱法で加熱重合しフィルム状にしたもの。重合は常温より 100°C まで 30 分で加熱し、 100°C に 60 分保持して完結させた。以後この試料を **MP** と略記する。

(3) モノマーに重量比で 0.5% の過酸化ベンゾイルを加えたものを 60°C に 5 時間保持してシロップ状にした後、(2) と同じ条件でフィルム状に重合した。以後この試料を **MM** と略記する。

いずれの場合もフィルムの厚さは 0.25~0.30 mm になるように材料の分量および圧力を調節した。これらのフィルムから幅 1.10~1.20 mm、長さ 55 mm 大の薄板を切り取り試験片とした。各試験片にはフィルム作製過程で生じた内部応力が残存していると思われるので、窒素雰囲気中で $75\sim 100^{\circ}\text{C}$ に 6 時間緊留後徐冷という処理によりこれを除去した。

V 実験方法

各試験片を数種類の有機溶媒および水に、それぞれに応じた時間浸漬の後、恒量になるまで真空乾燥して各種の試料を作製した。

本実験に用いた有機溶媒は acetone, benzene, xylene, chloroform, eugenol, ethyl alcohol の 6 種類である。各溶媒に応じた浸漬時間を決定するために

Table 1 Soaked Time in various Solvents

Solvent	P P	M P	M M
Acetone	1 (M)	2 (M)	3 (M)
Benzene	15 (M)	15 (M)	10 (M)
Xylene	30 (M)	60 (M)	60 (M)
Chloroform	1 (M)	2 (M)	1 (M)
Eugenol	1.5 (H)	3 (H)	3 (H)
Ethyl alcohol	6 (H)	6 (H)	48 (H)
Water	3 (W)	3 (W)	3 (W)

予備実験を行ない、溶媒効果が現われ、しかも試験片の表面にクラックあるいは欠損部を生じない限度内における最大時間を目安とした。各試料の浸漬時間は Table 1 に示す。

浸漬した溶媒名の頭文字をとって acetone では A, benzene では B, xylene では X, chloroform では C, eugenol では Eu, ethyl alcohol では Et, 水では W を PP, MP, MM なる記号の後に付記して、試料の区別を明らかにした。なお無浸漬試料の場合は O を付記した。

VI 実験結果

溶媒無浸漬試料 PP-O, MP-O, MM-O の緩和弾性率の温度依存性を Fig. 3~5 に図示した。各値は Table 2~4 に示す。これによると PP-O が最も緩和しやすく、

Fig. 3 Measured Stress Relaxation Modulus $E_r(t)$ vs. Time Curve of PP-O Specimen Fig. 4 Measured Stress Relaxation Modulus $E_r(t)$ vs. Time Curve of MP-O Specimen Fig. 5 Measured Stress Relaxation Modulus $E_r(t)$ vs. Time Curve of MM-O Specimen

ついで MP-O, MM-O の順に緩和しにくくなる。MM-O のガラス転移温度は 3 試料中、最も高く 115°C 付近となった。

Fig. 6 は PP-O, MP-O, MM-O の 3 試料の 10 秒後の緩和弾性率 $E_r(10)$ の温度分散を図示したものである。各値は Table 5 に示す。これによると緩和弾性率—温度曲線が 10^{10} dyne/cm² の線をよぎる温度は PP-O が 75°C, MP-O では 98°C, MM-O では 103°C となる

Fig. 6 Temperature Dependence of Stress Relaxation Modulus $Er(10)$ and Relaxation Rate of unsoaked Specimen

ことがわかる。また転移領域（この場合、便宜的に弾性率が 1×10^{10} dyne/cm² から 1×10^8 dyne/cm² まで低下する領域をさすものとする）は MP-O, MM-O が 16°C 幅なのに対し PP-O は 27°C 幅となった。

試料を acetone, benzene, xylene, eugenol に長時間浸漬した場合はクラック型の溶解をするのに対し chloroform, ethyl alcohol に浸漬した場合は膨潤型の溶解をする傾向を示した。

Fig. 7 Temperature Dependence of Stress Relaxation Modulus $Er(10)$ and Relaxation Rate of Specimen soaked in Acetone

Fig. 8 Temperature Dependence of Stress Relaxation Modulus $Er(10)$ and Relaxation Rate of Specimen soaked in Benzene

Fig. 9 Temperature Dependence of Stress Relaxation Modulus $Er(10)$ and Relaxation Rate of Specimen soaked in Xylene

Fig. 7~13 は有機溶媒 (acetone, benzene, xylene, chloroform, eugenol, ethyl alcohol) および水に PP, MP, MM をそれぞれ Table 1 に示した時間だけ浸漬した試料の緩和弾性率の温度分散を図示したものである。

acetone, benzene, xylene, eugenol に浸漬した試料は常温付近での弾性率は下がるが、転移領域での弾性

Fig. 10 Temperature Dependence of Stress Relaxation Modulus $Er(10)$ and Relaxation Rate of Specimen soaked in Chloroform

Fig. 12 Temperature Dependence of Stress Relaxation Modulus $Er(10)$ and Relaxation Rate of Specimen soaked in Ethyl alcohol

Fig. 11 Temperature Dependence of Stress Relaxation Modulus $Er(10)$ and Relaxation Rate of Specimen soaked in Eugenol

Fig. 13 Temperature Dependence of Stress Relaxation Modulus $Er(10)$ and Relaxation Rate of Specimen soaked in Water

率には変化を受けない。chloroform 浸漬試料では常温付近での弾性率だけでなく転移領域での弾性率も低下する。しかし ethyl alcohol に浸漬した試料はいずれも弾性率が上昇し緩和しにくくなった。この傾向は PP-Et において特に著しい。水に浸漬した試料では無浸漬試料とほとんど変わらない挙動を示した。各値はTable 6～

12に示す、

Fig. 14～21 は無浸漬試料、浸漬試料について種々の温度での緩和弾性率—時間曲線を 37°C での曲線に重ね合わせたマスターカーブおよびこれを図上微分して求めた緩和スペクトルを図示したものである。

これによると無浸漬試料の緩和スペクトルのピークの

Fig. 14 Master Curve and Relaxation Time Spectrum of unsoaked Specimen

Fig. 17 Master Curve and Relaxation Time Spectrum of Specimen soaked in Xylene

Fig. 15 Master Curve and Relaxation Time Spectrum of Specimen soaked in Acetone

Fig. 18 Master Curve and Relaxation Time Spectrum of Specimen soaked in Chloroform

Fig. 16 Master Curve and Relaxation Time Spectrum of Specimen soaked in Benzene

Fig. 19 Master Curve and Relaxation Time Spectrum of Specimen soaked in Eugenol

Fig. 20 Master Curve and Relaxation Time Spectrum of Specimen soaked in Ethyl alcohol

位置は PP-O が 10^{11} sec, MP-O が 10^{14} sec, MM-O が 10^{16} sec である。水および ethyl alcohol 以外の有機溶媒に浸漬した試料の緩和スペクトルのピークの位置はいずれも短時間側に移行し、なかでも chloroform に浸漬した試料では PP-C が 10^3 sec, MP-C が 10^{11} sec, MM-C が 10^{14} sec と大きく短時間側に移行し、緩和しやすくなっている。ethyl alcohol に浸漬した試料ではピークの位置は PP-Et が 10^{12} sec, MP-Et が 10^{13} sec, MM-Et が 10^{16} sec なる値を示し、PP-Et の場合のみ長時間側へ移行していて明らかに緩和しにくくなっているといえるが、MP-Et, MM-Et においてもその曲線の形状からすると必ずしも緩和しやすくなっているとはいえない。各値は Table 13~18 に示す。

この際、時間軸に沿ってシフトさせた量と温度との関係の曲線を更に図上微分して $\left\{ \frac{d(\log a_T)}{dT} \right\}$ を求め、そのピークを与える温度を T_g とした。各温度に対する $\left\{ \frac{d(\log a_T)}{dT} \right\}$ の値は Table 19~25 に示す。Fig. 6~13 にこれを図示している。

T_g での基準曲線上に T_g 以上の温度で得られる曲線を互に重ね合わせて一本の合成曲線とした後、WLF 式を用いてそれぞれの緩和過程における見かけの活性化エネルギーを求めた。各値は Table 27 に示し、Fig. 22~28 に図示した。

この図によると acetone, benzene, xylene, chloroform, eugenol に浸漬した試料の緩和過程における見

Fig. 21 Master Curve and Relaxation Time Spectrum of Specimen soaked in Water

かけの活性化エネルギーは PP, MP, MM 3 試料ともに低下するが、ethyl alcohol に浸漬した試料では PP 試料 (PP-Et) において特に活性化エネルギーの上昇が見られた。水に浸漬した試料の活性化エネルギーは無浸漬試料と比較して大差なかった。

Fig. 22 Apparent Activation Energy on Stress Relaxation Process of Specimen soaked in Acetone

Fig. 23 Apparent Activation Energy on Stress Relaxation Process of Specimen soaked in Benzene

Fig. 24 Apparent Activation Energy on Stress Relaxation Process of Specimen soaked in Xylene

Fig. 25 Apparent Activation Energy on Stress Relaxation Process of Specimen soaked in Chloroform

Fig. 26 Apparent Activation Energy on Stress Relaxation Process of Specimen soaked in Eugenol

Fig. 27 Apparent Activation Energy on Stress Relaxation Process of Specimen soaked in Ethyl alcohol

Fig. 28 Apparent Activation Energy on Stress Relaxation Process of Specimen soaked in Water

Ⅶ 考 察

まず無浸漬試料相互間の差異について考察する。

PP-O は分子鎖のエンタングルメントが少ないため比較的低温でも緩和が起こりやすいが、MP-O、MM-O はこのようなエンタングルメントの程度が PP-O に比し進んでいると考えられるので、 T_g 付近になるま

では緩和しにくく、いったん T_g に達すれば急激に緩和が起こることが予想される。転移領域での温度幅が PP-O が 27°C 、MP-O、MM-O が 16°C であるのはこのためと思われる。

次に浸漬試料であるが、試料によって溶媒に浸漬する時間が異なるので溶媒相互間での挙動の変化を比較することは困難である。しかし無浸漬試料の粘弾性的挙動が

いろいろなタイプの溶媒処理をすることによりどのように変化するかを検討することは十分可能と考える。

有機溶媒による溶解現象には膨潤型とクラック型の二つのタイプがあり、前者には chloroform, ethyl alcohol 後者には acetone, benzene, xylene, eugenol が

Fig. 29 Schematic Temperature Dependence Curve of Stress Relaxation Modulus

属する。本実験の溶媒処理の効果は Fig. 29 に模式的に示した三つのタイプに分けて考えられる。(a) は常温付近での弾性率のみが低下し T_g には大きな差異を与えないタイプである。(b) は常温付近での弾性率、 T_g ともに低くなるタイプである。(c) は常温付近での弾性率は余り変化しないで T_g のみが、高温側に移行するタイプである。

溶媒処理により現われた挙動の変化をこの模式図をもとに説明しよう。

Fig. 7～13 において明らかなように acetone, benzene, xylene, eugenol の各溶媒に浸漬した試料は Fig. 29 の (a) のタイプに属し、 T_g の変化はほとんど見られず、常温付近で緩和弾性率 $Er(10)$ の低下がわず

かに見られるのみである。これらの緩和スペクトルのピークの位置は Fig. 15～17, 19 に示すようにわずかに短時間側に移行している。緩和過程における見かけの活性化エネルギーも Fig. 22～24, 26 から明かなようにわずかに小さくなっているに過ぎない。これは試料を溶媒に浸漬した際に低分子量の部分を溶出し、その分だけ弾性率の低下が見られるためであろう。

chloroform に浸漬した試料は Fig. 29 の (b) のタイプになったが、これは溶媒の親和力が大きく、試料の溶解が著しく起こるためと考えられる。acetone, benzene, xylene, eugenol に浸漬した場合も Table 1 に示した適当な浸漬時間を越えると Fig. 29 の (b) の型に似た挙動を示すと想像されるが、その場合には試験片周辺にクラックを多数認め得るようになるだろう。

ethyl alcohol に浸漬した試料は Fig. 29 の (c) のタイプを示した。これは試料が膨潤する過程で分子鎖のエンタングルメントが進み物理的架橋構造^{29,30}が新たに形成されるためと考えられる。単にポリマーのみを加熱加圧して互に融着した分子鎖のエンタングルメントが比較的少ない PP 試料に、最もその効果が現われるのは当然であろう。

水に浸漬した試料は無浸漬試料とほぼ同じ挙動を示す。わずかに緩和スペクトルのピークの位置が短時間側に移行するのみである。試料の溶解がほとんど無視できることを示している。

VII 結 論

以上の考察から次のことが結論づけられる。

- 1) 有機溶媒に溶解する際のタイプとして膨潤型とクラック型がある。
- 2) acetone, benzene, xylene, eugenol を用いてクラックが入らぬ程度の時間で溶解処理を行なった試料は常温付近での弾性率が低下するのみで、 T_g には影響を受けない。
- 3) chloroform に浸漬した試料は膨潤型で常温付近での弾性率、 T_g ともに下がる。
- 4) ethyl alcohol に浸漬した試料に膨潤し、弾性率の増大と T_g の上昇をきたす。この傾向は融着ポリマー試料の場合、特に著しい。これは分子鎖のエンタングルメントが進むためと考えられるが膨潤型との関連は明らかでない。
- 5) 水に浸漬した試料の挙動は無浸漬試料と同じである。
- 6) モノマーを重合した試料、モノマー・ポリマーテ

クニックで重合した試料はポリマー粉末を融着成形した試料に比べて緩和しにくい。

IX 臨床的考察

現在歯科用レジンに用いられているポリメタクリル酸メチルの粘弾性的性質が、有機溶媒浸漬により試料の一部が溶出した場合どのように変化するかを実験し検討した。

これによると PP 試料は分子鎖のエンタングルメントや分子量が MP, MM 試料に比べてはるかに少なく、溶媒に対しても弱いことが明らかとなった。

その点、現在歯科領域で用いられているモノマー・ポリマー重合法により作製される MP 試料は MM 試料と比較して、分子鎖のエンタングルメントや分子量の点でも余り遜色なく、しかも寸法安定性があり、術式が容易であるという点を考慮すると歯科用として最適の材料といえよう。

臨床的に用いられることの多い eugenol は、3 時間前後の浸漬では常温付近での弾性率がわずかに低下するのみであるが、これより長時間の浸漬では大きなクラックを生じるようになり、更に長時間（6 時間以上）浸漬すると、本実験に使用した試験片の大きさでは、完全に溶失してしまう。したがって eugenol が歯科用レジンに対して禁忌とされているのは当然であろう。

稿を終わるに当たり、本研究に終始御懇切なる御指導と御校閲を賜った恩師林一郎教授に深甚なる感謝の意を表わします。また実験上数多くの御教示をいただいた井上勝一郎助教授に衷心より謝意を捧げるとともに、本研究に種々御協力いただいた小園凱夫先生、柿川宏先生、梶木千秋さんに対し、心からの謝意を表わします。

引用文献

1. Tobolsky, A. V. : Properties and structure of polymers, John Wiley & Sons, 1962.
2. Woodward, A. E. : The dynamic mechanical properties of high polymers at low temperatures, Fortschr. Hochpolym. Forsch., Bd. 1 : 114~158, 1958.
3. Bueche, F. : Physical properties of polymers, John Wiley & Sons, 1960.
4. Ferry, J. D. : Viscoelastic properties of polymers, John Wiley & Sons, 1960.
5. Tylman, S. D. and Peyton, F. A. : Acrylic and Other Synthetic Resins Used in Dentistry, 118, J. B. Lippincott Co, Philadelphia, 1946.
6. Peyton, F. A. and Mann, W. R. : Acrylic and Acrylic-Styrene Resins, Their Properties in Relation to Their Uses as Restorative Materials, J. A. D. A. 29 : 1852~1864, 1942.
7. 林 一郎, 井上勝一郎 : 37°C 水中における市販床用レジンの粘弾性的挙動, 歯科理工学雑誌 8 : 89~92, 1962.
8. 浅見 高 : アクリル樹脂, 85~88, 日刊工業新聞社, 東京, 1970.
9. 井上勝一郎, 林 一郎 : 歯科用レジンの動的粘弾性, 歯科理工学雑誌 9 : 11~14, 1968.
10. Brauer, G. M. and Sweeney, W. T. : Sorption of Water by Polymethyl Methacrylate, Modern Plastics 32 : 138~144, 1955.
11. Nielsen, L. E. : 高分子の力学的性質, 74, 化学同人, 京都, 1970.
12. 高分子学会・他編 : レオロジー測定法, 150~159, 共立出版, 東京, 1965.
13. Nielsen, L. E. : 高分子の力学的性質, 74~83, 化学同人, 京都, 1970.
14. 井上勝一郎 : Fundamental studies on viscoelasticity of polymethyl methacrylate polymerized by monomer-polymer technique, 九州歯科学会雑誌 25 : 445~447, 1972.
15. 後藤廉平・他 : レオロジーとその応用, 73~83, 共立出版, 東京, 1969.
16. Nielsen, L. E. : 高分子の力学的性質, 85~91, 化学同人, 京都, 1970.
17. Bueche, F. : Physical properties of polymers, 169~174, John Wiley & Sons, New York, 1962.
18. 金丸 競 : 高分子物性工学, 82~85, 地人書館, 東京, 1968.
19. 高分子学会編 : 高分子の物理学, 146~148, 地人書館, 東京, 1963.
20. 井上勝一郎 : Fundamental studies on viscoelasticity of polymethyl methacrylate polymerized by monomer-polymer technique, 九州歯科学会雑誌 25 : 446~447, 1972.
21. 神戸博太郎・村上謙吉 : 応用レオロジー, 118~120, 日刊工業新聞社, 東京, 1963.

Table 2 Temperature Dependence of Stress Relaxation Modulus of Specimen PP-O

Temp Time (sec)	Measured Stress Relaxation Modulus $E_r(t)$ (dyne/cm ²)											
	37.0°C	50.3°C	65.2°C	70.0°C	74.0°C	79.0°C	82.0°C	86.0°C	91.0°C	100.0°C	108.0°C	120.5°C
5	1.76 × 10 ¹⁰	1.61 × 10 ¹⁰	1.32 × 10 ¹⁰	1.22 × 10 ¹⁰	1.09 × 10 ¹⁰	8.38 × 10 ⁹	6.02 × 10 ⁹	3.01 × 10 ⁹	1.08 × 10 ⁹	1.85 × 10 ⁸	5.85 × 10 ⁷	2.03 × 10 ⁷
7	1.75	1.60	1.31	1.20	1.07	8.17	5.60	2.68	9.49 × 10 ⁸	1.62	5.23	1.97
10	1.73	1.57	1.29	1.19	1.04	7.68	5.21	2.33	8.27	1.40	4.62	1.88
15	1.70	1.56	1.28	1.16	1.01	7.19	4.71	1.97	7.14	1.21	4.01	1.73
25	1.69	1.55	1.25	1.14	9.75 × 10 ⁹	6.65	4.07	1.62	6.07	1.01	3.45	1.57
40	1.67	1.53	1.23	1.11	9.39	6.02	3.55	1.34	5.10	8.47 × 10 ⁷	3.09	1.44
60	1.65	1.51	1.21	1.08	8.96	5.49	3.09	1.13	4.52	7.39	2.78	1.34
100	1.64	1.49	1.17	1.04	8.48	4.82	2.56	9.09 × 10 ³	3.71	6.22	2.45	1.26
150	1.62	1.46	1.14	1.03	8.06	4.27	2.13	7.50	3.18	5.32	2.11	1.18
250	1.60	1.43	1.11	9.55 × 10 ⁹	7.35	3.58	1.70	6.01	2.72	4.42	1.69	1.09
400	1.58	1.40	1.08	9.16	6.81	2.98	1.36	4.87	2.28	3.54	1.67	1.01
600	1.56	1.39	1.05	8.71	6.17	2.47	1.15	3.98	1.93	3.08	1.34	8.46 × 10 ⁵
1000	1.54	1.36	9.94 × 10 ⁹	8.08	5.42	1.97	8.12 × 10 ³	2.88	1.61	2.47		

22. Nielsen, L. E. : 高分子の力学的性質, 11~15, 化学同人, 京都, 1970.
23. 後藤廉平・他: レオロジーとその応用, 95~99, 共立出版, 東京, 1969.
24. 中川鶴太郎: レオロジー, 163~170, 岩波書店, 東京, 1960.
25. Tobolsky, A. V. : Properties and Structure of Polymers, 117~135, John Wiley & Sons, USA, 1960.
26. 井上勝一郎: 歯科用レジンのガラス転移点, 九州歯科学会雑誌 21: 238~240, 1967.
27. 井上勝一郎・林 一郎: 歯科用レジンの動的粘弾性, 歯科理工学雑誌 9: 11~14, 1968.
28. 日本化学会編: 実験化学講座 8, 123~155, 丸善, 東京, 1964.
29. 井上勝一郎: Fundamental studies on viscoelasticity of polymethyl methacrylate polymerized by monomer-polymer technique, 九州歯科学会雑誌 25: 450~452, 1972.
30. Bueche, F. : Physical properties of polymers, 254~262, John Wiley & Sons, New York, 1962.

Table 3 Temperature Dependence of Stress Relaxation Modulus of Specimen MP-O

Temp Time (sec)	Measured Stress Relaxation Modulus (dyne/cm ²)										
	37.0°C	50.0°C	65.5°C	80.2°C	89.5°C	100.0°C	104.5°C	107.0°C	110.0°C	114.2°C	120.0°C
5	2.13×10^{10}	1.99×10^{10}	1.75×10^{10}	1.67×10^{10}	1.38×10^{10}	9.79×10^9	5.48×10^9	2.52×10^9	8.40×10^8	1.56×10^8	4.64×10^7
7	2.11	1.98	1.74	1.65	1.37	9.48	5.00	2.15	6.53	1.23	4.14
10	2.10	1.97	1.73	1.62	1.35	9.12	4.51	1.79	4.93	9.64×10^7	3.71
15	2.08	1.95	1.72	1.60	1.31	8.70	3.97	1.45	3.57	7.38	3.41
25	2.05	1.92	1.69	1.59	1.29	8.04	3.30	1.03	2.29	5.64	3.09
40	2.04	1.91	1.67	1.56	1.25	7.44	2.67	7.20×10^8	1.73	4.44	2.98
60	2.03	1.89	1.64	1.53	1.22	6.92	2.12	5.08	1.23	4.21	2.80
100	2.01	1.88	1.60	1.48	1.15	6.28	1.54	3.07	9.87×10^7	3.16	2.69
150	1.99	1.85	1.57	1.45	1.11	5.84	1.15	2.22	8.27	3.16	2.52
250	1.98	1.80	1.53	1.44	1.06	5.18	7.88×10^8	1.35	5.80		2.46
400	1.96	1.79	1.50	1.42	1.02	4.29	5.11	9.55×10^7	4.42		
600	1.94	1.77	1.48	1.39	9.56×10^9	3.63	3.41	6.04	4.07		
1000	1.93	1.73	1.45	1.34	9.12	2.76	1.63	5.32	2.84		

Table 4 Temperature Dependence of Stress Relaxation Modulus of Specimen MM-O

Temp Time (sec)	Measured Stress Relaxation Modulus (dyne/cm ²)											
	37.0°C	50.5°C	65.0°C	80.2°C	90.0°C	100.0°C	105.2°C	110.0°C	112.2°C	115.5°C	120.5°C	125.5°C
5	2.21 × 10 ¹⁰	2.04 × 10 ¹⁰	1.80 × 10 ¹⁰	1.68 × 10 ¹⁰	1.41 × 10 ¹⁰	1.20 × 10 ¹⁰	1.00 × 10 ¹⁰	6.17 × 10 ⁹	3.33 × 10 ⁹	1.13 × 10 ⁹	1.52 × 10 ⁸	5.13 × 10 ⁷
7	2.19	2.03	1.78	1.67	1.40	1.17	9.66 × 10 ⁹	5.82	2.99	9.28 × 10 ⁸	1.20	4.70
10	2.17	2.02	1.77	1.66	1.39	1.14	9.37	5.40	2.66	7.20	9.44 × 10 ⁷	4.26
15	2.16	2.01	1.76	1.64	1.37	1.11	8.98	4.92	2.23	5.46	7.96	4.00
25	2.13	1.99	1.73	1.63	1.34	1.07	8.40	4.27	1.97	3.68	7.90	3.70
40	2.11	1.97	1.71	1.60	1.33	1.04	7.83	3.73	1.41	2.60	5.84	3.48
60	2.08	1.94	1.70	1.58	1.32	1.03	7.39	3.29	1.08	1.80	5.53	3.48
100	2.06	1.93	1.68	1.55	1.28	9.91 × 10 ³	6.78	2.65	7.80 × 10 ⁸	1.32	3.98	3.48
150	2.05	1.92	1.66	1.54	1.24	8.88	6.30	2.17	6.19	1.00	3.98	3.39
250	2.03	1.88	1.65	1.50	1.18	7.69	5.43	1.66	4.39	8.63 × 10 ⁷	3.78	3.34
400	2.02	1.87	1.62	1.47	1.12	7.13	5.00	1.18	3.31	6.65	3.78	3.30
600	2.00	1.84	1.58	1.43	1.05	5.96	4.89	8.60 × 10 ⁸	2.31	6.58		
1000	1.97	1.82	1.53	1.38	9.78 × 10 ⁹	5.34	8.69	5.60				

Table 5 Temperature Dependence of Stress Relaxation Modulus of unsoaked Specimen

PP-O		MP-O		MM-O	
Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)	Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)	Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)
37.0	1.73 × 10 ¹⁰	37.0	2.10 × 10 ¹⁰	37.0	2.17 × 10 ¹⁰
45.0	1.66	44.5	2.03	40.5	2.09
50.3	1.57	50.0	1.97	50.5	2.02
55.5	1.43	60.0	1.83	56.3	1.91
61.7	1.37	65.5	1.73	60.0	1.89
65.2	1.29	70.0	1.70	65.0	1.77
70.0	1.19	75.2	1.63	75.5	1.75
74.0	1.04	85.0	1.50	80.2	1.66
77.0	8.91 × 10 ⁹	89.5	1.35	85.0	1.53
79.0	7.68	95.0	1.16	90.0	1.39
82.0	5.21	100.0	9.12 × 10 ⁹	95.0	1.29
84.0	3.91	102.0	8.09	100.0	1.14
86.0	2.33	104.5	4.51	105.0	9.37 × 10 ⁹
88.0	1.34	107.0	1.79	110.0	5.4
91.0	8.27 × 10 ⁸	110.0	4.93 × 10 ⁸	112.0	2.66
93.0	6.10	112.3	2.21	115.5	7.20 × 10 ⁸
95.1	3.60	114.2	9.64 × 10 ⁷	120.5	9.44 × 10 ⁷
97.0	2.46	116.0	6.80	125.5	4.26
100.0	1.40	117.0	5.31		
103.9	8.42 × 10 ⁷	118.0	4.36		
108.0	4.62	120.0	3.71		
120.5	1.88				

Table 6 Temperature Dependence of Stress Relaxation Modulus of Specimen soaked in Acetone

PP-A		MP-A		MM-A	
Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)	Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)	Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)
37.0	1.71 × 10 ¹⁰	37.0	1.95 × 10 ¹⁰	37.0	1.81 × 10 ¹⁰
43.5	1.55	44.5	1.87	46.0	1.76

55.5	1.40	50.0	1.76	50.0	1.66
60.0	1.32	56.0	1.66	55.0	1.55
65.0	1.23	61.0	1.60	60.0	1.51
74.6	1.05	66.0	1.55	70.0	1.49
80.5	7.60×10^9	70.3	1.49	80.0	1.37
84.5	5.35	74.5	1.45	85.0	1.30
90.0	2.03	80.1	1.37	90.0	1.23
95.0	6.08×10^8	84.5	1.27	94.0	1.12
100.0	2.30	90.0	1.15	100.0	1.02
105.0	9.74	94.3	1.04	105.0	7.73×10^9
115.0	3.64×10^7	100.0	7.17×10^9	110.0	4.45
120.0	1.83	104.0	4.21	115.0	7.40×10^3
		107.5	1.27	120.0	1.04
		110.5	3.16×10^8	125.0	4.81×10^7
		115.0	8.46×10^7		
		119.0	4.04		

Table 7 Temperature Dependence of Stress Relaxation Modulus of Specimen soaked in Benzene

PP-B		MP-B		MM-B	
Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)	Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)	Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)
37.0	1.73×10^{10}	37.0	1.74×10^{10}	37.8	2.01×10^{10}
40.5	1.65	44.0	1.71	40.0	1.91
50.0	1.51	55.2	1.59	47.5	1.85
56.0	1.46	70.1	1.47	55.0	1.73
61.0	1.31	75.0	1.37	70.0	1.70
65.5	1.23	80.2	1.29	80.0	1.51
70.5	1.09	85.0	1.19	90.0	1.32
75.0	9.74×10^9	90.0	1.08	95.0	1.23
80.5	5.50	95.0	9.81×10^9	100.0	1.10
86.0	1.84	100.0	8.08	105.0	9.87×10^9
90.0	6.08×10^8	103.5	4.78	110.0	4.75
95.0	2.93	107.8	1.17	115.0	6.26×10^3
101.0	9.64×10^7	111.0	2.40×10^8	116.0	6.41

115.0	2.46	115.0	6.21×10^7	120.0	1.28
120.0	1.70	117.0	4.53	125.0	5.39×10^7
		120.0	3.38		

Table 8 Temperature Dependence of Stress Relaxation Modulus of Specimen soaked in Xylene

PP-X		MP-X		MM-X	
Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)	Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)	Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)
37.0	1.92×10^{10}	37.0	2.06×10^{10}	37.0	2.19×10^{10}
50.5	1.72	45.0	1.99	45.0	1.94
55.8	1.61	50.0	1.94	50.0	1.91
59.5	1.52	55.0	1.82	55.0	1.86
64.5	1.43	60.0	1.77	60.0	1.79
70.0	1.33	65.0	1.74	65.0	1.72
75.0	1.07	70.0	1.66	75.0	1.60
80.0	6.91×10^9	75.0	1.53	80.0	1.51
85.0	2.88	80.0	1.51	85.0	1.45
90.0	8.51×10^8	85.0	1.41	90.0	1.32
94.5	4.62	89.2	1.27	94.0	1.30
100.0	1.35	94.5	1.09	100.0	1.19
105.0	6.57×10^7	100.0	8.77×10^9	104.5	9.68×10^9
109.8	4.01	104.0	4.66	110.5	5.59
120.0	1.84	107.0	1.71	116.0	8.28×10^8
		110.0	5.08×10^8	121.0	1.15
		115.0	8.10×10^7	125.0	5.28×10^7
		120.5	3.37		

Table 9 Temperature Dependence of Stress Relaxation Modulus of Specimen soaked in Chloroform

PP-C		MP-C		MM-C	
Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)	Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)	Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)
37.0	1.56×10^{17}	37.0	1.84×10^{10}	37.0	2.16×10^{10}
50.0	1.32	46.0	1.68	48.0	2.00

55.5	1.20	50.0	1.66	61.0	1.87
60.2	1.07	55.8	1.52	70.0	1.76
65.0	8.92×10^9	60.0	1.47	75.5	1.66
70.6	5.72	65.0	1.39	80.0	1.59
74.5	3.26	70.0	1.33	85.0	1.47
78.0	1.70	75.0	1.25	90.0	1.30
82.0	8.28×10^8	80.0	1.04	95.8	1.09
89.6	3.58	85.0	9.39×10^9	100.0	9.12×10^9
94.5	1.94	90.0	6.44	105.0	5.97
100.0	9.57×10^7	95.0	4.10	109.0	3.86
110.0	3.34	100.0	2.16	115.0	5.90×10^9
114.5	2.10	103.8	8.61×10^8	120.0	8.27×10^9
		106.0	5.48	125.0	3.40
		107.0	3.19		
		110.0	1.43		
		115.0	5.46×10^7		
		120.0	2.64		

Table 10 Temperature Dependence of Stress Relaxation Modulus of Specimen soaked in Eugenol

PP—Eu		MP—Eu		MM—Eu	
Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)	Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)	Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)
37.0	1.73×10^{10}	37.0	2.14×10^{10}	37.0	2.17×10^{10}
40.8	1.71	43.5	2.10	45.5	2.02
45.8	1.62	50.3	2.01	50.0	1.94
50.0	1.54	55.0	2.00	60.0	1.82
55.5	1.45	60.0	1.90	65.0	1.78
60.7	1.36	64.5	1.81	70.0	1.72
65.7	1.21	70.0	1.71	75.0	1.67
70.0	1.19	75.0	1.63	80.0	1.51
73.0	1.07	80.0	1.52	85.0	1.47
77.0	7.72×10^9	84.5	1.40	90.0	1.30
80.0	5.46	89.8	1.28	95.0	1.29
83.2	3.14	94.5	1.11	100.0	1.13

86.0	2.15	100.0	8.85×10^9	105.0	8.89×10^9
90.0	1.00	103.5	6.49	110.0	5.71
94.5	3.35×10^8	107.0	2.41	115.0	1.26
100.0	1.20	110.0	6.99×10^8	120.0	1.26×10^8
105.0	5.27×10^7	113.7	1.60	125.0	4.32×10^7
110.0	4.06	115.6	8.50×10^7		
115.0	2.33	120.5	3.77		

Table 11 Temperature Dependence of Stress Relaxation Modulus of Specimen soaked in Ethyl Alcohol

PP-Et		MP-Et		MM-Et	
Temp (°C)	Er(10) (dyne/cm ²)	Temp (°C)	Er(10) (dyne/cm ²)	Temp (°C)	Er(10) (dyne/cm ²)
37.0	1.79×10^{10}	37.0	2.16×10^{10}	37.0	2.24×10^{10}
46.0	1.72	45.0	2.06	41.0	2.07
50.0	1.70	50.0	2.02	47.0	2.03
61.0	1.62	60.0	1.96	56.0	2.00
65.0	1.55	70.2	1.87	60.0	1.81
70.0	1.48	75.8	1.72	69.8	1.76
75.8	1.41	80.0	1.65	80.0	1.60
80.0	1.37	85.0	1.55	84.8	1.50
85.2	1.26	90.0	1.42	89.0	1.47
90.0	1.14	94.5	1.33	95.0	1.29
94.5	8.22×10^9	100.0	1.08	100.0	1.08
100.0	5.40	104.0	6.70×10^9	104.5	7.80×10^9
104.5	3.56	106.0	4.00	110.5	4.00
110.0	2.53	111.5	1.22	116.0	2.61
115.5	1.04	115.0	7.76×10^8	120.5	6.72×10^8
120.3	2.08×10^8	117.0	5.75	125.9	7.27×10^7
124.5	4.49×10^7	120.0	2.52		
		123.0	7.02×10^7		
		125.0	4.22		

Table 12 Temperature Dependence of Stress Relaxation Modulus of Specimen soaked in Water

PP-W		MP-W		MM-W	
Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)	Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)	Temp (°C)	Er (10) (dyne/cm ²)
37.8	1.71×10^{10}	37.0	2.04×10^{10}	37.0	2.09×10^{10}
40.0	1.62	48.2	1.87	44.0	1.99
55.8	1.44	52.0	1.84	56.0	1.77
60.0	1.37	58.2	1.75	65.0	1.75
65.5	1.29	65.5	1.66	70.0	1.60
70.5	1.20	74.2	1.53	75.0	1.58
74.5	1.12	80.0	1.45	80.0	1.53
80.0	8.23×10^9	85.1	1.34	85.0	1.39
85.0	4.00	90.1	1.27	90.0	1.36
89.0	1.80	94.5	1.17	94.5	1.28
95.0	5.59×10^8	100.0	8.77×10^9	100.0	1.09
100.0	2.08	104.0	4.81	105.8	8.49×10^9
105.5	6.01×10^7	105.0	4.00	110.3	4.59
115.0	2.38	108.0	1.14	114.0	1.20
		110.0	4.75×10^3	116.0	6.45×10^8
		112.1	2.07	118.5	1.66
		115.7	7.53×10^7	122.5	5.82×10^7
		120.0	3.64	125.0	4.02

Table 13 Stress Relaxation Modulus of Specimen PP soaked in various Solvents

Solvent	Air	Acetone	Benzene	Xylene	Chloro- form	Eugenol	Ethyl alcohol	Water
Time(sec)								
10^1	1.83×10^{10}	1.81×10^{10}	1.82×10^{10}	2.00×10^{10}	1.67×10^{10}	1.83×10^{10}	1.88×10^{10}	1.81×10^{10}
10^1	1.73	1.71	1.72	1.92	1.56	1.73	1.79	1.71
10^2	1.62	1.61	1.62	1.84	1.46	1.64	1.72	1.61
10^3	1.53	1.52	1.52	1.75	1.34	1.54	1.66	1.51
10^4	1.40	1.42	1.43	1.66	1.23	1.44	1.58	1.41
10^5	1.32	1.32	1.33	1.50	1.13	1.34	1.48	1.32
10^6	1.22	1.21	1.24	1.40	1.00	1.23	1.40	1.22

10^7	1.15	1.12	1.14	1.27	8.00×10^9	1.13	1.31	1.13
10^8	1.03	1.01	1.04	1.10	5.75	1.08	1.20	1.01
10^9	9.00×10^9	8.30×10^9	9.00×10^9	9.50×10^9	3.20	8.50×10^9	1.12	8.50×10^9
10^{10}	6.90	5.70	7.10	7.30	1.65	6.10	9.80×10^9	5.75
10^{11}	4.30	3.10	4.10	4.00	8.10×10^8	5.30	8.40	1.10
10^{12}	1.95	1.55	1.69	1.72	4.10	1.65	6.40	1.41
10^{13}	7.20×10^8	7.50×10^8	6.40×10^8	6.90×10^8	2.05	7.70×10^8	4.70	6.10×10^8
10^{14}	2.95	3.70	2.45	2.50	1.10	3.70	3.30	2.63
10^{15}	1.37	1.75	1.03	9.20×10^7	6.00×10^7	1.65	2.15	1.00
10^{16}	6.10×10^7	7.80×10^7	5.30×10^7	4.10	2.85	6.90×10^7	1.30	4.20×10^7
10^{17}	2.85	3.80	3.25	2.26	1.47	3.00	6.90×10^8	2.70
10^{18}	1.54						2.80	
10^{19}							7.40×10^7	
10^{20}							2.45	

Table 14 Stress Relaxation Modulus of Specimen MP soaked in various Solvents

Solvent Time(sec)	Air	Acetone	Benzene	Xylene	Chloro- form	Eugenol	Ethyl alcohol	Water
10^1	2.20×10^{10}	2.05×10^{10}	1.82×10^{10}	2.26×10^{10}	1.89×10^{10}	2.24×10^{10}	2.12×10^{10}	2.14×10^{10}
10^1	2.10	1.95	1.73	2.16	1.79	2.14	2.02	2.04
10^2	2.01	1.85	1.67	2.06	1.70	2.04	1.90	1.94
10^3	1.92	1.75	1.57	1.97	1.60	1.94	1.80	1.84
10^4	1.82	1.66	1.49	1.85	1.50	1.83	1.69	1.74
10^5	1.72	1.57	1.39	1.75	1.40	1.74	1.58	1.64
10^6	1.62	1.49	1.30	1.64	1.30	1.64	1.48	1.55
10^7	1.52	1.38	1.22	1.54	1.20	1.54	1.39	1.45
10^8	1.42	1.24	1.12	1.45	1.10	1.44	1.31	1.34
10^9	1.32	1.14	1.00	1.35	9.90×10^9	1.34	1.20	1.24
10^{10}	1.22	1.04	9.00×10^9	1.22	8.00	1.23	1.10	1.12
10^{11}	1.10	9.10×10^9	7.40	1.08	6.30	1.11	9.50×10^9	1.00
10^{12}	9.80×10^9	7.80	5.50	9.30×10^9	4.20	1.01	7.80	8.30×10^9
10^{13}	7.60	5.60	2.95	7.40	2.70	8.60×10^9	5.70	6.10
10^{14}	5.35	3.10	9.80×10^8	4.90	1.75	7.00	3.50	3.30
10^{15}	2.80	9.80×10^8	1.50	2.35	9.80×10^8	4.50	2.10	1.03

10^{16}	6.60×10^8	1.85	3.35×10^7	5.90×10^8	4.80	1.90	1.43	1.85×10^8
10^{17}	9.80×10^7	4.40×10^7		9.20×10^7	1.85	4.30×10^8	9.40×10^8	4.40×10^7
10^{18}	3.10	2.25		3.10	6.30×10^7	8.30×10^7	5.10	2.25
10^{19}	2.10	1.82×10^{10}		2.00	2.35	3.10	1.50	
10^{20}		1.73					4.10×10^7	

Table 15 Stress Relaxation Modulus of Specimen MM soaked in various Solvents

Solvent Time(sec)	Air	Acetone	Benzene	Xylene	Chloro- form	Eugenol	Ethyl alcohol	Water
10^0	2.27×10^{10}	1.89×10^{10}	2.12×10^{10}	2.28×10^{10}	2.25×10^{10}	2.28×10^{10}	2.35×10^{10}	2.20×10^{10}
10^1	2.17	1.81	2.01	2.18	2.14	2.17	2.24	2.09
10^2	2.07	1.71	1.93	2.08	2.04	2.07	2.10	1.98
10^3	1.96	1.61	1.83	1.95	1.94	1.97	1.97	1.90
10^4	1.87	1.51	1.73	1.85	1.80	1.85	1.84	1.79
10^5	1.76	1.42	1.64	1.75	1.70	1.75	1.77	1.69
10^6	1.69	1.34	1.56	1.63	1.60	1.69	1.68	1.58
10^7	1.61	1.27	1.50	1.53	1.50	1.62	1.58	1.50
10^8	1.53	1.19	1.38	1.43	1.40	1.52	1.48	1.43
10^9	1.45	1.12	1.28	1.33	1.30	1.43	1.37	1.35
10^{10}	1.32	1.03	1.20	1.23	1.22	1.33	1.28	1.27
10^{11}	1.21	9.40×10^9	1.08	1.12	1.08	1.21	1.18	1.17
10^{12}	1.12	8.10	9.60×10^9	1.03	9.10×10^9	1.14	1.07	1.06
10^{13}	9.70×10^9	6.30	8.00	8.70×10^9	7.00	1.03	9.50×10^9	9.40×10^9
10^{14}	8.00	4.00	5.60	6.60	4.90	8.50×10^9	7.60	7.70
10^{15}	6.00	1.70	3.10	4.00	2.90	6.50	5.70	5.70
10^{16}	3.50	3.60×10^8	1.05	1.60	1.36	4.00	3.80	3.30
10^{17}	1.33	7.10×10^7	1.60×10^8	3.30×10^8	3.90×10^8	1.65	2.17	1.35
10^{18}	1.55×10^8	3.45	4.30×10^7	5.00×10^7	8.70×10^7	2.45×10^8	1.05	3.00×10^8
10^{19}	5.80×10^7		2.65	3.00	2.75	4.20×10^7	3.50×10^8	5.50×10^9
10^{20}	3.10				1.50	2.25	7.10×10^7	2.35
10^{21}	2.63						3.35	

Table 16 Relaxation Time Spectrum of Specimen PP soaked in various Solvents

Solvent Time(sec)	Air	Acetone	Benzene	Xylene	Chloro- form	Eugenol	Ethyl alcohol	Water
10^1	4.32×10^3	3.37×10^3	3.45×10^3	2.77×10^3	4.52×10^3	3.71×10^3	2.04×10^8	3.78×10^3
10^2	4.33	3.57	4.15	4.46	4.63	4.26	3.64	4.02
10^4	4.26	4.60	4.01	4.82	5.24	4.34	3.61	5.22
10^5	3.87	4.37	4.61	5.54	7.60	4.58	4.19	4.64
10^8	5.79	6.78	6.01	7.15	1.15×10^9	6.80	4.69	6.13
10^{10}	1.05×10^9	1.18×10^9	1.02×10^9	1.20×10^9	4.65×10^3	1.12×10^9	6.70	1.12×10^9
10^{11}	1.06	8.80×10^2	1.19	1.06	2.63	1.04	7.38	9.46×10^3
10^{12}	7.71×10^3	4.91	1.29×10^3	6.58×10^3	1.29	5.84×10^3	7.54	5.02
10^{13}	3.46	2.38	2.86	3.47	5.82×10^7	2.36	7.04	2.22
10^{14}	1.10	1.17	1.06	1.22	3.02×10^3	1.03	5.68	1.16
10^{15}	4.99×10^7	5.55×10^7	3.30×10^7	3.69×10^7	2.60	4.59×10^7	4.55	4.02×10^7
10^{16}	2.08	2.44	1.32	1.20		1.91	3.26	1.15
10^{17}	8.28×10^5	1.09	5.63×10^5	4.92		8.34×10^5	2.20	3.37×10^5
10^{18}	3.54						1.39	
10^{19}							2.14×10^7	
10^{20}							8.39×10^5	

Table 17 Relaxation Time Spectrum of Specimen MP soaked in various Solvents

Solvent Time(sec)	Air	Acetone	Benzene	Xylene	Chloro- form	Eugenol	Ethyl alcohol	Water
10^1	2.94×10^3	4.14×10^3	2.82×10^8	3.33×10^3	4.02×10^3	4.34×10^3	4.41×10^3	4.05×10^3
10^2	3.80	4.37	3.84	4.34	4.41	4.45	4.41	4.57
10^4	3.96	4.53	3.57	4.22	4.17	4.32	4.48	4.33
10^5	4.07	4.30	3.77	4.35	4.36	4.18	4.38	4.44
10^8	4.76	4.55	5.09	4.56	4.95	4.47	4.81	4.15
10^{10}	4.92	4.25	6.84	6.05	7.83	4.95	5.92	5.31
10^{11}	5.18	6.07	9.33	7.06	8.24	5.14	7.47	7.46
10^{12}	1.00×10^3	8.32	9.43	8.10	7.01	6.23	8.37	9.47
10^{13}	9.42×10^3	1.00×10^9	9.95	1.04×10^9	5.74	7.81	9.44	1.13×10^9
10^{14}	1.08×10^3	1.07	7.66	1.11	4.05	9.31	8.04	1.06
10^{15}	1.02	5.76×10^3	1.23	1.01	2.73	1.03×10^9	4.24	7.35×10^3

10^{16}	5.88×10^3	1.54	1.13×10^7	5.04×10^3	1.63	9.38×10^3	2.42	1.54
10^{17}	7.62×10^7	1.82×10^7		6.35×10^7	8.20×10^7	3.58	2.06	2.04×10^7
10^{18}	7.70×10^3	4.46×10^3		8.57×10^3	3.19	4.42×10^7	1.82	4.45×10^3
10^{19}	2.53			2.92	7.62×10^6	7.51×10^6	1.02	
10^{20}						3.11	1.33×10^7	

Table 18 Relaxation Time Spectrum of Specimen MM soaked in various Solvents

Solvent Time(sec)	Air	Acetone	Benzene	Xylene	Chloro- form	Eugenol	Ethyl alcohol	Water
10^1	2.89×10^3	2.84×10^3	3.92×10^3	3.50×10^3	3.84×10^3	3.28×10^3	4.72×10^3	5.17×10^3
10^2	3.69	5.06	3.98	4.95	4.14	4.51	5.37	4.10
10^4	3.70	3.95	3.97	4.44	4.65	4.23	4.56	3.93
10^5	1.49	3.40	3.80	4.08	4.46	3.77	3.94	3.85
10^3	4.25	3.59	3.39	4.68	4.42	4.43	4.43	3.80
10^{10}	5.13	3.99	5.12	4.66	6.11	4.37	4.58	3.84
10^{11}	5.39	5.27	5.64	5.11	7.05	4.24	4.97	4.36
10^{12}	5.97	7.10	7.33	6.23	8.44	4.66	5.99	5.06
10^{13}	7.53	9.14	9.33	8.24	8.99	6.68	7.20	6.84
10^{14}	8.93	1.00×10^3	1.07×10^3	9.84	9.06	8.26	8.50	8.69
10^{15}	9.64	8.38×10^3	1.03	1.16×10^3	7.99	9.87	8.55	9.96
10^{16}	9.94	2.78	6.88×10^3	9.07×10^3	6.11	1.12×10^3	9.46	9.17
10^{17}	6.64	3.56×10^7	1.37	2.68	2.48	9.19×10^3	5.99	6.54
10^{18}	2.20	6.78×10^3	1.43×10^7	2.12	5.44×10^7	2.61	4.47	2.53
10^{19}	2.35×10^7			6.51	1.02	1.72×10^7	1.91	3.29×10^3
10^{20}	4.75×10^3				3.09×10^3	4.44×10^3	4.42×10^4	5.44×10^6
10^{21}							6.54×10^3	2.02

Table 19 Temperature Dependence of $\left\{ \frac{d(\log a_T)}{dT} \right\}$ of unsoaked Specimen

PP-O		MP-O		MM-O	
Temp (°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$	Temp (°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$	Temp (°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$
40.0	0.140	40.0	0.167	40.0	0.156
50.0	0.195	60.0	0.167	50.0	0.177

60.0	0.238	80.0	0.167	60.0	0.183
70.0	0.246	90.0	0.193	80.0	0.194
80.0	0.248	100.0	0.236	100.0	0.233
85.0	0.275	105.0	0.267	110.1	0.288
90.0	0.280	110.0	0.200	115.0	0.333
100.0	0.220	120.0	0.163	120.0	0.240
110.0	0.190	130.0	0.111	130.0	0.160

Table 20 Temperature Dependence of $\left\{ \frac{d(\log a_T)}{dT} \right\}$ of Specimen soaked in Acetone

PP-A		MP-A		MM-A	
Temp (°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$	Temp (°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$	Temp (°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$
40.0	0.156	40.0	0.169	40.0	0.158
60.0	0.169	60.0	0.169	60.0	0.158
80.0	0.233	80.0	0.180	80.0	0.175
90.0	0.331	100.0	0.257	100.0	0.240
100.0	0.265	104.0	0.317	110.0	0.297
110.0	0.225	110.0	0.278	120.0	0.209
		120.0	0.121		

Table 21 Temperature Dependence of $\left\{ \frac{d(\log a_T)}{dT} \right\}$ of Specimen soaked in Benzene

PP-B		PP-B		MM-B	
Temp (°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$	Temp (°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$	Temp (°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$
40.0	0.154	40.0	0.136	60.0	0.170
60.0	0.228	60.0	0.154	80.0	0.172
80.0	0.300	80.0	0.176	100.0	0.199
86.0	0.300	100.0	0.275	110.0	0.300
90.0	0.237	103.5	0.368	120.0	0.188
100.0	0.154	110.0	0.250		
110.0	0.120	120.0	0.132		

Table 22 Temperature Dependence of $\left\{ \frac{d(\log a_T)}{dT} \right\}$ of Specimen soaked in Xylene

PP-X		MP-X		MM-X	
Temp (°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$	Temp (°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$	Temp (°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$
40.0	0.171	50.0	0.155	50.0	0.162
60.0	0.230	70.0	0.170	70.0	0.160
70.0	0.259	90.0	0.203	90.0	0.177
85.0	0.278	100.0	0.275	100.0	0.204
100.0	0.183	104.0	0.331	110.5	0.337
110.0	0.132	110.0	0.265	115.0	0.300
		120.0	0.141	120.0	0.182

Table 23 Temperature Dependence of $\left\{ \frac{d(\log a_T)}{dT} \right\}$ of Specimen soaked in Chloroform

PP-C		MP-C		MM-C	
Temp (°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$	Temp (°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$	Temp (°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$
40.0	0.193	40.0	0.168	40.0	0.117
60.0	0.226	60.0	0.174	60.0	0.175
85.0	0.264	80.0	0.220	80.0	0.206
90.0	0.200	104.0	0.433	100.0	0.243
100.0	0.173	110.0	0.241	109.0	0.365
110.0	0.140	120.0	0.140	120.0	0.190

Table 24 Temperature Dependence of $\left\{ \frac{d(\log a_T)}{dT} \right\}$ of Specimen soaked in Eugenol

PP-Eu		MP-Eu		MM-Eu	
Temp (°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$	Temp (°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$	Temp (°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$
40.0	0.185	40.0	0.158	70.0	0.194
60.0	0.206	60.0	0.187	100.0	0.209

80.0	0.269	80.0	0.218	110.0	0.208
90.0	0.312	100.0	0.282	115.0	0.314
100.0	0.197	104.0	0.378	120.0	0.205
110.0	0.125	110.0	0.320		
		120.0	0.159		

Table 25 Temperature Dependence of $\left\{ \frac{d(\log a_T)}{dn} \right\}$ of Specimen soaked in Ethyl Alcohol

PP—Et		MP—Et		MM—Et	
Temp(°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$	Temp(°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$	Temp(°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$
40.0	0.147	40.0	0.145	40.0	0.157
60.0	0.163	60.0	0.162	60.0	0.178
80.0	0.238	80.0	0.200	80.0	0.231
100.0	0.317	100.0	0.316	100.0	0.268
105.0	0.188	110.0	0.243	116.0	0.332
110.0	0.255	116.0	0.603	120.0	0.294
115.0	0.338	120.0	0.259		
120.0	0.320	130.0	0.108		

Table 26 Temperature Dependence of $\left\{ \frac{d(\log a_T)}{dT} \right\}$ of Specimen soaked in Water

PP—W		MP—W		MM—W	
Temp(°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$	Temp(°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$	Temp(°C)	$\frac{d(\log a_T)}{dT}$
40.0	0.156	40.0	0.149	40.0	0.142
60.0	0.190	60.0	0.163	60.0	0.170
80.0	0.257	80.0	0.182	80.0	0.183
89.0	0.282	100.0	0.328	100.0	0.241
100.0	0.221	104.0	0.477	110.0	0.366
		110.0	0.242	114.0	0.450
		120.0	0.137	120.0	0.165

Table 27 Temperature Dependence of Apparent Activation Energy on Stress Relaxation of Specimens

	PP		MP		MM	
	Temp(°C)	ΔH (kcal/mol)	Temp(°C)	ΔH (kcal/mol)	Temp(°C)	ΔH (kcal/mol)
Unsoaked	90.0	204	105.0	221	115.5	234
	95.0	179	110.0	189	120.5	204
	105.0	133	114.0	168	125.5	172
	110.0	118	120.0	143		
Acetone	90.0	204	104.0	220	110.0	227
	95.0	174	110.5	180	115.0	194
	100.0	151	115.0	158	120.0	168
	105.0	133	119.0	148	125.0	147
Benzene	86.0	199	103.5	219	110.0	227
	95.0	152	107.8	191	116.0	188
	101.0	130	111.0	174	120.0	168
			115.0	156	125.0	147
Xylene	85.0	198	104.0	220	110.5	228
	90.0	169	110.0	182	116.0	191
	100.0	129	115.0	158	121.0	166
	105.0	115	121.0	136	125.0	149
Chloroform	85.0	198	104.0	220	109.0	226
	89.5	172	110.0	182	115.0	187
	94.5	149	115.0	158	120.0	162
	100.0	129	120.0	139	125.0	143
Eugenol	90.0	204	104.0	220	115.0	233
	95.0	174	110.0	182	120.0	199
	100.0	151	116.0	156	125.0	172
	105.0	133	121.0	138		
Ethyl alcohol	100.0	215	105.1	221	116.0	234
	104.5	187	109.8	190	120.5	203
	110.0	159	113.0	173	126.0	173
	115.5	138	116.2	159		
Water	89.0	203	104.0	220	114.0	232
	95.0	168	110.5	180	118.0	204
	100.0	146	115.0	158	125.0	167
	105.5	127	119.0	143		