論文

Relationship between Swollen Network Structure of Rubber Vulcanizates
and Freezing Point Depression of Swelling Solvent

by

Hidetoshi OIKAWA and Kenkichi MURAKAMI*

*Chemical Research Institute of Non-Aqueous Solutions, Tohoku University,
2 chome, Katahira, Sendai, Miyagi 980*

Rubber vulcanizates in the state of swelling equilibrium with benzene were cooled, and the freezing point depressions (*FPD*) were measured. It was found that the *FPD* of the crosslinked rubber sample was larger than that of the uncrosslinked one at the same concentration. For polydimethylsiloxane the *FPD* of bimodal network was larger than that of unimodal network. Here the bimodal network means the network prepared by the end-linking of two prepolymers having different average molecular weights; it has a wider distribution in mesh size of network (chain weights between crosslinking points) than the unimodal network, and may be regarded as a model of the inhomogeneous network. Thus, the result suggests that the inhomogeneity of the network structure can be detected by the cryoscopic method.

For uncrosslinked rubber systems the larger *FPD* was observed with increasing concentration, decreasing molecular weight, and decreasing χ -parameter. Though we may qualitatively explain these features by the Flory-Huggins lattice model, we observe more complex behavior: the compressive moduli of swollen rubber vulcanizates decreased with lowering temperature, and fell rapidly from a certain value to zero when the sample freezes. This may be considered to be associated with a phase transition phenomenon.

With lowering temperature, the intrinsic viscosity of rubber solutions decreased and the content of benzene in swollen samples decreased. Swollen samples became turbid in the vicinity of 283K. The result may suggest that with lowering temperature the concentration fluctuation becomes large as the solvent becomes poor. By further cooling, it is considered that crystallization of benzene occurs first and then the swollen samples freezes and contracts.

膨潤加硫ゴムの網目構造と膨潤媒の氷点降下度との関連性

及川 英俊・村上 謙吉*

(原稿受理：1986年3月12日)

1. 緒 言

加硫ゴムの力学物性と網目構造との関連性について、理論、実験の両面からさまざまな検討がなされている¹⁾。特に近年、モデル網目の合成が容易となり、貴重な知見が多く見い出されている²⁾。しかし通常の加硫ゴムの場合、網目構造自体がまだよくわかっていない。網目構造の定量化に際して、特に重要なパラメ

ータとして架橋度(架橋点間平均分子量の逆数に比例)と架橋点の官能基数がある。これらの物理量の決定法として、従来からゴム弾性理論に基づく、応力-歪測定や膨潤法が採用されている。しかしながら、上述のモデル網目をを用いた実験結果から、古典的ゴム弾性理論のイメージは大きく変更をよぎなくされており、Floryらを中心に理論の大幅な修正が行われている¹⁾。本論文で述べる氷点降下法も加硫ゴムの架橋度を決定する方法として考案されたもので、加硫ゴムを良溶媒中で平衡膨潤状態にした後、膨

* 東北大学非水溶液化学研究所 〒980 仙台市片平2-1-1

潤試料を冷却し、膨潤媒の水点降下度を測定する方法である³⁾。しかしその理論的背景は他の力学的方法とは大きく異なる。これまでの著者らの一連の実験結果から、この方法は架橋度の評価よりむしろ加硫ゴム本来の網目構造の不均一性（架橋点間平均分子量分布）を明確に区別できることが明らかとなった⁴⁾。ところが、この水点降下度は通常の希薄溶液における束一的効果では説明ができない程大きいものである⁴⁾。

本論文では、膨潤加硫ゴムのこの大きな水点降下現象を説明するために、ポリジメチルシロキサン骨格のモデル網目及びその未架橋状態の溶液を用いて、水点降下現象の支配因子について詳細に検討した。

2. 実 験

本研究に用いた物質は、両末端ジビニルポリジメチルシロキサン (PDMS)、天然ゴム (NR; ペール・クレープ, No. 1)、スチレン含有量の異なるスチレン-ブタジエンゴム (SBR)、シス-1,4-ポリブタジエン (PB) とポリスチレン (PS) である。測定用試料は各種ゴムのベンゼン溶液とベンゼン中で膨潤させた架橋ゴムである。両末端架橋 PDMS 試料は Table I に示すように、4 種類

調整した。架橋剤としてテトラジメチルハイドロシロキシラン、 $[H(CH_3)_2SiO]_4Si$ を用い、白金触媒、 $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ の存在下、窒素中、373K で24時間加熱して架橋した。架橋した試料はベンゼン抽出後 (48時間)、真空乾燥した²⁾。プレポリマーの数平均分子量、 $\bar{M}_n$ は GPC 法及び Wij's 法⁵⁾ (ヨウ素間接滴定法による末端基定量法の一つ) で求め、両者の方法による値はよい一致をみた。

また、Table I に示した試料 A, D に用いたプレポリマーを Table II に示すような割合で混合させて同様に架橋した。これにより Table I に示す均一モデル網目と Table II に示す不均一モデル網目が得られる⁶⁾。

水点降下度⁴⁾、固有粘度の測定は、既に報告されている方法で行った。

膨潤試料の圧縮応力の温度依存性は Fig. 1 (a), (b) に示す自作の装置で測定した。(a) は装置の全体図、(b) は試料部の拡大図である。(b) に示すように上部ジッパー (UZ) と下部ジッパー (LZ) は同じ型をしており、両者は三次元空間内で同一中心線を有し、上下の横棒は互いに直角にクロスしている。この点をわかりやすくするために、(a) では上部ジッパー、下部ジッパーに関してのみ斜

Fig. 1 (a) The scheme of the instrument for measurement of the dependence of the compressive force on temperature for swollen rubber vulcanizates: A, amplifier; B, body; C, cylinder; CB, combination bar; CJ, cold junction; CP, cooling part; D, dry-ice acetone bath; DV, Dewar vessel; FB, fixation bar; FS, fixation stand; GV, glass vessel; HI, heating insulator; LJ, labo-jack; LZ, lower zipper; M, measure; P, piston; R, recorder; S, screw; SB, slide bar; SE, strain-endowment instrument; SG, strain gauge; T, thermocouple; UZ, upper zipper.
(b) The magnification figure of the cylinder (C) and piston (P) part of the instrument in (a), and the load of the swollen sample is schematically shown.

Table I. Polydimethylsiloxane samples of unimodal network.

Sample	$M_n(\text{g mol}^{-1})$		Vinyl content (%)	Number of vinyl groups per chain	Extent of reaction (%)
	GPC	Wij's Test			
A	2.36×10^3	2.64×10^3	89.4	1.8	90.2
B	9.36×10^3	9.76×10^3	95.8	1.9	92.7
C	1.59×10^4	1.13×10^4	99.9	2.0	70.1
D	4.19×10^4	4.08×10^4	99.9	2.0	79.2

* Pt-catalyst : 5~10 ppm elemental Pt relative to the total weight of reactants.

Table II. Polydimethylsiloxane samples of bimodal network.

Sample	Content of sample A		M_n , calc. (g mol ⁻¹)	Extent of reaction (%)
	wt%	mol%		
AD-2	80	98.3	3.71×10^3	88.0
AD-4	60	95.7	5.08×10^3	87.6
AD-6	40	90.8	7.64×10^3	79.3
AD-8	20	78.9	1.39×10^4	72.0

めから見た図として描いてある。上部ジッパーの低部にはシリンダ(C)が取付けてあり、上部ジッパーはその上端でストレイン・ゲージ(SG)に連結棒(CB)を介してぶらさがっている。一方下部ジッパーの上部には、シリンダと対応するようにピストン(P)が付けられており、下部ジッパー自体は固定棒(FB)に固定されている。固定棒は歪賦与装置(SE)を回転することによって上下する。つまりピストンが上下し、シリンダ内の膨潤試料に歪が加えられる。シート状の加硫ゴム試料(厚さ約1 mm)をベンゼン中で48時間膨潤させ、平衡膨潤状態に達した後、シリンダの内径(10φ)と同一直径の円柱型打抜き器(自作)を用いて、ベンゼン中で膨潤試料を打抜く。打抜かれた円盤状の試料の表面のベンゼンをろ紙で速やかに軽くふきとり、シリンダ内に装填し、ピストンでふたをする。つまり、膨潤試料の直径とシリンダの内径は同一であるので、歪を加えたとき、膨潤試料は圧縮方向と直角方向に膨張することはできない。すなわち、この測定は単純圧縮試験ではない。これは膨潤試料の乾燥による体積分率変化をできるだけ妨ぐ目的で、膨潤試料とシリンダ壁の間に空間を作らないようにしたためである。圧縮応力はストレイン・ゲージで検出し、同時にピストンの先端に出ている熱電対(T)で試料温度を測定し、記録計(R)に同時に記録する。圧縮比は約0.99程度である。ここで、圧縮比=シリンダ内で圧縮された膨潤試料の厚さ/圧縮前の膨潤試料の厚さと定義した。歪賦与後、ただちにドライアイス-アセトンバス(D)中に没入させてあるデュアビン(DV)をラボジャッキ(LJ)で押上げ、その中に試料部を装し、冷却する。冷却速度は約1 K min⁻¹である。

2. 結果と考察

Fig. 2 に均一及び不均一架橋 PDMS 試料をベンゼン中で膨潤させたものと、PDMS-ベンゼン溶液の膨潤媒(ベンゼン)の水点を示す。ゴム分の体積分率の増加、及び架橋度の増加とともに水点は大きく降下する。膨潤試料の場合は、同一体積分率の溶液

の場合よりも著しく降下する。このことから明らかに架橋試料でのこの現象は、溶液の場合と異なって、単に濃度だけでなくゲル効果(具体的内容については後述する)が重要な役割を果たしていることが推測される⁴⁾。さらに不均一架橋試料の場合は均一架橋試料よりも低い水点を示す。本実験で調整した不均一架橋試料では、実験の部でも述べたように、平均分子量の異なる2種類のプレポリマーをあらかじめ適当な割合で混合し、それぞれのプレポリマーの両末端で架橋して網目が形成される。つまり1種類のプレポリマーから形成される均一網目に比較して(各プレポリマーの分子量分布は2以下である)、不均一架橋試料の架橋点間平均分子量の分布は広い。換言すると不均一架橋試料では、網目のメッシュサイズに分布があり、より小さなメッシュ中にトラップされたベンゼンの結晶化のための核形成・成長が困難となり、系全体の氷点がより低下するものと定性的には考えられる⁴⁾。また、低温 DSC (示差走査熱量計)を用いて、冷却速度を0.625~10 K min⁻¹の範囲で変えた場合、氷点には系統的な変化が見られず、実験誤差範囲内で一定値であった⁷⁾。つまり、いずれの試料の水点もほぼ平衡値とみなせる。

このような氷点降下現象に影響を与える因子として、濃度、平均分子量、溶媒とポリマーの相互作用(χパラメータ)が考えられる。濃度についての一般的傾向は、既に Fig. 2 で述べたので、

Fig. 2 The dependence of the freezing point, T_m , on the volume fraction of rubber, v_r .

他の因子について以下で順に議論する。

まず膨潤ゲルの問題に入る前に溶液系について考察する。Fig. 3 は、種々のポリマーのベンゼン溶液の氷点降下の様子を示したものである。当然、体積分率の増加とともに氷点は降下するが、降下の程度はポリマーの種類によって異なる。一般にベンゼンとの相溶性のよい組み合わせ⁹⁾、つまり χ パラメータが小さい程、降下は大きい。同様な傾向はスチレン含有量の異なる DCP 加硫 SBR 試料にも見られた⁹⁾。

一方、Fig. 4 は PDMS のベンゼン溶液での氷点降下度、 ΔT の分子量依存性を示す。平均分子量が 10^4 以上であれば、 ΔT は分子量に依存せず、もっぱら体積分率によってのみ決定される。この結果は、逆にこの氷点降下現象が通常の希薄溶液における束一的効果では説明ができないことを示唆する。また、一番平均分子量の低い PDMS 試料では、同一体積分率ながら、他の高分子

Fig. 3 Plots of T_m vs. v_r for various polymer solutions of benzene.

Fig. 4 Relationship among the degree of freezing point depression ΔT , the average molecular weight $\bar{M}_v$, and v_r for PDMS in benzene.

量試料よりも大きな降下度を示す。両試料の状態の違いを定性的に調べてみると、同一体積分率ではあっても、高分子量溶液はいわゆる重なり濃度¹⁰⁾、 C^* 以上の領域、つまり準希薄溶液であるのに対して、一番平均分子量の低い試料では、この試料の重なり濃度を体積分率に換算すると約 0.4 で、希薄溶液に相当する。高分子量側の試料つまり準希薄状態で ΔT が分子量依存性を示さないことは、この濃度域での浸透圧がもっぱら重量濃度によってのみ決定されていることと類似している¹⁰⁾。

さらに Fig. 5 には、Fig. 4 で示した一番平均分子量の低い試料の ΔT と、重量濃度 C_e の両対数プロットを示す。やはりこの場合でも、濃度の増加とともに ΔT は大きくなるが、その程度は C^* 以上の濃度域で急に大きくなる。しかしながら、 ΔT と C_e の両対数プロットが、2本の直線で近似できる論拠については、以下でも述べるように、この現象の原因そのものと関連すること、さらに検討を要するところである。

以上の溶液系での結果をまとめると、氷点降下度は、体積分率もしくは重量濃度の高い程、また χ パラメータの小さい程、そして重合度が低い程、大きくなる。この現象も相分離の一種であると考えれば、平衡氷点は、2相の化学ポテンシャル $\Delta\mu_1$ が等しくなるところで決定される。ここで溶液系の溶媒の $\Delta\mu_1$ を格子模型を用いた Flory-Huggins の式で記述すると¹¹⁾,

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1 &= RT_m [\ln(1-v_r) + (1-N^{-1})v_r + \chi(T)v_r^2] \\ &= -\Delta H_m (1 - T_m \cdot T_0^{-1}) \end{aligned} \quad (1)$$

となる。ここで、 ΔH_m は融解エンタルピー、 R はガス定数、 T_0 は標準氷点。また χ パラメータは温度の関数としてある。この式(1)で、既述の ΔT に関する実験結果を定性的には説明することが

Fig. 5 Plots of $\log \Delta T$ vs. $\log C_e$ for the prepolymer of Sample A. C_e is the weight concentration of polymer solution.

できる。つまり、 v_r が高くなり、 $\chi(T)$ が小さい程、 $\Delta T = T_0 - T_m$ は大きくなる。また、 N が大きい程、 ΔT の値そのものは小さくなり、かつ ΔT の変化率は鈍化して、重合度依存性は低くなる。しかしながら、Fig. 6 に示すように、実験結果と計算曲線には大きな差異がある。Fig. 6 での実験データは NR-ベンゼン溶液の場合で、 $\chi = 0.38$ としてある¹²⁾。NR の実際の重合度は、 $N \div 1400$ である。この溶液の C^* 濃度を重なり体積分率 v_r^* に換算すると、大体 0.02 程度である。つまりこの実験は C^* 濃度以上で行われ、計算曲線との比較を行っている。 χ の値は一般に温度が降下するとともに大きくなる¹¹⁾。この温度効果を考慮すれば、計算曲線と実験結果との差はむしろ大きくなる傾向にある。

一方、膨潤試料の一定歪下における圧縮応力の温度依存性を Fig. 7 に示した。この場合、実験の部で詳細に述べたように、シリンダの内径と同一直径の膨潤試料をベンゼン中で打抜き、シリンダ内に装填した後、できるだけ膨潤試験の乾燥を妨ぐために、すみやかに上からピストンで歪を加え、ただちに試料の冷却を開始した。そのため初期での応力減少には温度降下と応力緩和の相方の要因が重畳していると考えられる。試料が凍結すると、Fig. 7 に示したように圧縮応力は零となり、巨視的な意味でのゴム弾性は示さなくなる。このような状態であっても、NMR の測定から凍結試料でありながら、内部のゴム分子鎖は、室温下と同程度に活発な熱運動をしている⁴⁾。一般に膨潤ゲルの弾性率 E が浸透圧 π の体積分率微分で与えられることは、結局、次式のように自由エネルギー F の 2 階微分ということになる¹⁰⁾。つまり

$$E = v_r (\partial \pi / \partial v_r)_T = v_r (\partial^2 F / \partial v_r^2)_T \quad (2)$$

Fig. 7 で圧縮応力が零になった場合、膨潤試料の弾性率も零にな

Fig. 6 Comparison of the experimental values of ΔT with those calculated from eq. (1). The experimental values are for NR solutions of benzene. Cross-over volume fraction of rubber, v_r^* , estimated from the cross-over concentration is approximately equal to 0.02.

ると思われる。式(2)を適用すれば、この相分離の初期過程がスピノダル分解ということになる。しかし、形態観察も行わないで、Fig. 7 の結果からだけで、スピノダル分解であると断定するのは無理である。また Fig. 2 のところで述べたように、冷却速度依存性がないことも矛盾する。むしろ、Fig. 7 で応力が零になる理由として、膨潤試料の凍結時における収縮のためと考えた方が妥当である。Fig. 7 に示した圧縮応力が零になることに関しての圧縮歪依存性についてであるが、本実験では幅広くその依存性を調べていない。しかし、実験の部で定義した圧縮比にして、0.99 ~ 0.95 の範囲では圧縮歪依存性は観測されなかった。つまり、Fig. 7 での実験結果は圧縮比が 0.99 のときの値であるが、他の圧縮比でも各試料の圧縮応力は、実験誤差範囲内の同一温度で零となった。

水溶性ポリアクリルアミドゲルではスピノダル分解によって異常な膨潤ゲルの収縮が観測されている¹³⁾。本実験における現象も Fig. 7 に示すように圧縮応力が零となることから、相転移による膨潤ゲルの収縮が示唆される。しかしながら、既述のように、ここでの収縮機構がスピノダル分解によるものと直接結びつけることはできない。なぜならば、水溶性ゲルで観測されたスピノダル分解による体積収縮は、温度あるいは濃度（溶媒組成比）の変化によって、ある臨界点に達すると、離散的に体積が収縮し、条件によっては 1/100 程度に縮む。だが、このような離散的収縮はそのゲルの架橋度がきわめて高いときに生じると理論的に予測されている¹⁴⁾。おそらく、水溶性ポリアクリルアミドゲルでは化学的

Fig. 7 The dependence of compressive force on temperature for swollen unimodal and bimodal PDMS networks.

架橋のほか、静電相互作用が膨潤ゲルの弾性（架橋度）に重要な役割を果たしている、実質的に高架橋状態にあるので実現されるものと思われる。これに対して本実験の場合は、むしろ温度降下による溶媒の貧溶媒化とそれに伴うゴム分子鎖の偏析効果による網目の局所的収縮が膨潤ゲル中のいたる所で生じている中で（一種の θ -転移であり、ミクロネリシスとも考えられる¹⁴⁾）、ベンゼンの結晶化が生じるものと思われる。つまり、ここで取扱っている膨潤ゲルの氷点降下現象も一種の相転移ではあるが、その中味は一定降温速度下での温度降下による膨潤ゲルの θ 転移と、それに続くベンゼン溶媒の結晶化という機構であると考えられる。おそらくこの機構によって、膨潤試料の凍結時にマクロな収縮が生じ、圧縮応力が零になるものと思われる。以下で、このベンゼンの結晶化直前のゴム溶液あるいは膨潤ゲルの状態についてさらに議論をする。

Fig. 8 は平均分子量の異なる PDMS のベンゼン溶液の固有粘度 $[\eta]$ と、膨潤試料の v_r の温度依存性を示してある。温度降下とともに $[\eta]$ は減少し、 v_r は増加した。膨潤試料は 283 K でいずれも白濁した。おそらくこの温度付近から、既に Fig. 7 での議論のところで述べたような膨潤ゲルの θ -転移が生じるために白濁が生じると思われる。本実験では膨潤ゲルの体積分率の温度依存性を Fig. 8 に示したように、便宜的に 4 点で測定した。このため、たまたま 283 K で白濁が観測されたが、この温度を相分離が開始する温度とみなすことはできない。また Fig. 2 に示した膨潤ゲル中のベンゼンが凍結する温度と、Fig. 7 に示した圧縮応力が零となる温度は、実験誤差範囲内で等しいが、まだ実験的に系全体の相図が判明しているわけではないので、白濁が生じる 283 K 近傍での状態とベンゼンの凍結温度との関係は不明である。しかし、既述のようにこの関係は本質的に重要であると思われる。

Fig. 8 The changes of the intrinsic viscosity, $[\eta]$, for PDMS solutions (unfilled circles), and v_r for swollen PDMS networks (filled circles) with lowering temperature.

Fig. 9 Relationship between the exponent, α , in eq. (3) and temperature.

$[\eta]$ は平均分子量と次式で関係づけられることが知られている¹⁵⁾.

$$[\eta] = K \bar{M}_n^a \quad (3)$$

Fig. 8 の結果から求めた式(3)中の指数 a の温度依存性を Fig. 9 に示す。ただしこの場合、一番平均分子量の低い PDMS に関するデータは計算に含めていない。Fig. 9 には併せて NR の場合の結果も示してある。いずれのゴム溶液でも、温度降下とともに貧溶媒化しているのがわかる。また、理想鎖の両末端間距離の温度係数 $(\partial \ln \langle r^2 \rangle_0 / \partial T)$ は、PDMS の場合 $1.5 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ 、NR の場合 $1.8 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ となった。算出に際して具体的数値があいまいなパラメータもあり、文献値¹⁶⁾と若干異なっているが、このような温度係数であるということは、温度降下が C^* の増加に対応し、溶液の希薄化と濃度分布の不均一性、つまり偏析化を意味する。固有粘度測定に用いた溶液の濃度と、これまで議論の対象としてきた溶液の濃度とは全く異なるが、既述のような偏析効果は生じているものと思われる。一方、膨潤試料における体積分率の増加は平衡状態での話であり、一定降温速度で冷却した膨潤試料の状態とは本質的に区別されるものである。明らかに、Fig. 7 に示したような圧縮応力の温度依存性の実験は一定降温速度下での測定である。さらに、装置の都合上、冷却されつつある膨潤試料の状態変化を、直接視認できない上に、283 K 付近での圧縮応力に、特別な変化は見られなかった。しかし、膨潤試料は収縮しようと不安定な状態にあると考えられる^{10,14)}。

いずれにしても降温によるゴム溶液の偏析効果あるいは膨潤試料の体積分率の増加は、内部では液体構造、膨潤ゲル構造の不均一性を促進し、系全体に濃度分布が生じる。つまり、この氷点降下現象を定量的に記述するには、式(1)に示したような単なるマクロ的な体積分率と χ パラメータだけでは不十分で、相転移直前のゴム溶液の液体構造、膨潤ゲルの網目構造の不均一化を考慮しなければならない。さらに膨潤ゲルの場合は弾性自由エネルギーの寄与も取入れなければならないと思われる。これらの点を踏まえて、今後さらに検討を加える予定である。

(本論文の大部分は、1985年10月10日、第33回レオロジー討論会にて発表)

文 献

- 1) Flory, P.J., and B. Erman, *Macromolecules*, **15**, 800, 805 (1982).
- 2) Llorente, M.A., and J.E. Mark, *Macromolecules*, **13**, 681 (1980).
- 3) Kuhn, W., and H. Mayer, *Angew. Chem.*, **68**, 345 (1956).
- 4) Oikawa, H., and K. Murakami, *Polymer*, **25**, 225, 1117 (1984).
- 5) Llorente, M.A., A.L. Andrad, and J.E. Mark, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 2263 (1980).
- 6) Andrad, A.L., M.A. Llorente, and J.E. Mark, *J. Chem. Phys.*, **72**, 2282 (1980).
- 7) Oikawa, H., and K. Murakami, *Polym. Prep., Jpn.*, **35**, 1034 (1986).
- 8) J. Brandrup, and E.H. Immergut, "*Polymer Handbook*", (1975), John Wiley & Sons, New York, Chap. 4.
- 9) Oikawa, H., and K. Murakami, *Polymer*, **27**, 389 (1986).
- 10) P.G. de Gennes, "*Scaling Concepts in Polymer Physics*", (1979), Cornell Univ. Press, Chaps 3 and 5.
- 11) Flory, P.J., *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942).
- 12) 渡辺茂隆, ゴム協誌, **34**, 787 (1961).
- 13) Tanaka, T., *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 820 (1978).
- 14) Hsu, T.-P., and C. Cohen, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 445 (1985).
- 15) 桜田一郎, 化繊講演集, **6**, 177 (1941).
- 16) Mark, J.E., and P.J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 138 (1964).