論 文

Separated Microphase Structure and Mechanical Properties of Blood-compatible Polyurethaneureas

Yuko IKEDA^{*1}, Shinzo KOHJIYA^{*1}, Shinzo YAMASHITA^{*1},
Hisao HAYASHI^{*2}, and Tatsuya OKUNO^{*3}

^{*1}*Department of Chemistry, Kyoto Institute of Technology,
Matsugasaki, Kyoto 606, Japan*

^{*2}*Department of Polymer Chemistry, Kyoto University,
Yoshida, Kyoto 606, Japan*

^{*3}*Sunstar Engineering Inc., Kamihamuro, Takatsuki 569, Japan*

ABA type triblock copolymer, poly (oxyethylene)-poly (oxytetramethylene)-poly (oxyethylene) (PEO-PTHF-PEO) was used as prepolymer for preparing segmented polyurethaneureas (SEUU). The introduction of hydrophilic PEO segments was very effective for improving both the blood-compatibility and the mechanical properties of segmented polyurethaneureas. The best antithrombogenicity was attained by SEUU of 33 mol%-EO-content. In addition to a better antithrombogenicity, SEUU displayed excellent mechanical properties, lower modulus and higher elongation, as well as a high tensile strength as compared with polyurethaneurea (SPUU) without PEO segments. These mechanical characteristics are similar to those of a living soft tissue. The morphology of segmented polyurethaneureas was investigated by DSC, SAXS and dynamic mechanical measurements. The microphase separation was observed in all polymers. However, segmented polyurethaneureas having PEO segments showed phase separation more clearly than SPUU. The improvements in properties of SEUU might be attributed to better microphase separation than SPUU.

Key words: Polyurethaneurea / Mechanical Properties / Blood Compatibility / Microphase Structure

血液適合性セグメント化ポリウレタンウレア のミクロ相分離構造と力学的性質

池田裕子^{*1}・糴谷信三^{*1}・山下晋三^{*1}・林 久夫^{*2}・奥野辰弥^{*3}

(原稿受理: 1989年5月1日)

1. 緒 言

熱可塑性エラストマーの一つであるセグメント化ポリウレタンウレアは、ソフトセグメントとハードセグメントから成る(A-B)_n型ブロックコポリマーである。ソフトセグメントマトリックス中、ハードセグメントは凝集してドメインを形成し、ミクロ相分離構造を示すことが知られている。ソフトセグメントマトリックスは室温でゴム状態にあり、ハードセグメントドメインは架橋点の役割を果たし良好なゴム弾性体、すなわちエラストマーとなる。

一般にソフトセグメント成分としては、分子量600~3,000程度のポリエーテルやポリエステルが用いられ、ジイソシアナートとジオールあるいはジアミンによりハードセグメントが形成される。ポリ(オキシテトラメチレン)(PTHF)やポリ(オキシプロピレン)(PPO)、ポリ(オキシエチレン)(PEO)などのポリエーテルを用いたセグメント化ポリウレタンウレアの研究は盛んで、特に

^{*1} 京都工芸繊維大学工学部 〒606 京都市左京区松ヶ崎

^{*2} 京都大学工学部 〒606 京都市左京区吉田

^{*3} サンスター技研株式会社化学品事業部 〒569 高槻市上土室

Boretosら^{1),2)}によって抗血栓性に優れていると報告されて以来、人工心臓や人工血管など血液と接触して用いられる医用材料としての開発が進んでいる^{3)~5)}。ポリエステル系ポリウレタンは生体内分解性を有しており、体内吸収性の人工血管や縫合糸などへの応用が考えられている⁶⁾。

著者らは PEO-PTHF-PEO トリブロックコポリエーテルをソフトセグメントとするセグメント化ポリウレタンウレア (SEUU) が優れた血液適合性と機械的性質を示し、人工血管などの素材として有用であることを報告した^{7)~9)}。本研究では、さらにオキシエチレン (EO) 含量 62 mol % のトリブロックコポリマーより合成されたセグメント化ポリウレタンウレアを追加し、力学的性質を中心とした特性を評価し、抗血栓性や力学的性質をマイクロ相分離構造と関連させて議論する。

2. 実 験

2・1 セグメント化ポリウレタンウレアの合成

SEUU (Fig. 1) は1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデセン-7

Fig. 1 Chemical structures of segmented polyurethaneureas and their raw materials.

(DBU) を触媒として, N, N'-ジメチルアセトアミド (DMAc) 中プレポリマー法により合成した⁷⁾. プレポリマーにはアニオン重合法により合成した水酸基末端 PEO-PTHF-PEO トルブロックポリマー (HT-ETE, Fig. 1) を用いた. ジイソシアナートは 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) を, 鎖延長剤はエチレンジアミン (ED) を用い, 仕込みモル比はプレポリマー/MDI/ED=1/2/1 である. 得られたポリウレタンウレアはソッ

クスレー抽出(抽出溶媒、アセトン; 48時間)を行って精製し、40℃で減圧乾燥した。市販の三洋化成工業製尿素酸基末端 PTH F (HT-PT, 分子量1830)を用いて同様に合成されたセグメント化ポリウレタンウレアを SPUU と略称する。

2・2 セグメント化ポリウレタンウレアフィルム の 作 製

物性試験に供したフィルムは、SEUU あるいは SPUU の 10wt % DMAc 溶液よりキャスト法で成膜した。溶媒の蒸発は減圧下 (5 mmHg 以下)、室温から 50°C まで加熱して行った。

2・3 セグメント化ポリウレタンウレアの抗血栓性

in vitro 試験として Lee-White 法凝血試験^{7),10)}を行った。年齢の異なる数人の男性の血液を用い、各試料について5回以上測定してガラス表面の凝血時間を1.0とする相対値、すなわち、凝血時間指標(CTI)により抗血栓性を評価した。

2・4 セグメント化ポリウレタンウレアの示差走査型熱量計 (DSC) 測定

フィルム状試料を用いて、理学電機㈱製 DSC-8230 型を用い、昇温速度 10°C/min で測定した。

2・5 セグメント化ポリウレタンウレアの小角X線散乱(SAXS)測定

フィルム状試料を用いて、京都大学超強力X線回折実験室のシグマ光機製割点収束型小角X線散乱装置¹¹⁾により測定した。検出器は2次元位置敏感型比例計数管を、X線源としてはCuK α 線を、フィルターはNiフィルターを使用した。

2・6 セグメント化ポリウレタンウレアの引張試験

引張試験は新興通信工業佛製 TOM 200D 型引張試験機を用いて行った。厚さ約 350 μ m, 幅 5mm, 長さ 4~5cm のたんざく状フィルムと, 37 $^{\circ}$ C 生理食塩水中に 2 週間浸漬した後の含水フィルムを試料とした。測定は室温空气中, チャック間隔 2cm, 引張速度 50cm/min で行った。なお, 含水フィルムについては式(1)により含水率を求めた。

$$\text{Water content}(\%) = \frac{(\text{wt of wet film}) - (\text{wt of dry film})}{(\text{wt of dry film})} \times 100 \quad (1)$$

2・7 セグメント化ポリウレタンウレアの動的力学的試験

厚さ約 350 μ m, 幅 1cm, 長さ 4cm のフィルムを試料として, レスカ[®] 併製自由減衰型動的粘弾性装置 RD1100AD を用いて動的力学試験を行った。

Table I. Synthesis^a of segmented polyurethaneureas.

Sample code	Prepolymer			$\frac{[\text{DBU}^e]}{[\text{OH}]}$	Reaction of prepolymer and MDI			Chain-extension reaction			Yield ^f (%)
	M_n^b	M_w/M_n^c	EO content ^d (mol %)		Conc. of the solution (%)	Temp. (°C)	Time (h)	Conc. of the solution (%)	Temp. (°C)	Time (h)	
SPUU-2	1830	1.5	0	3	15	30	1.5	4.1	30 30-50	1.5 0.5	82
SEUU-3	2430	1.5	33	3	18	30	1.5	5.1	30 30-50	0.4 0.5	83
SEUU-6	4040	1.3	62	3	22	30	1.5	6.6	30 30-50	1.0 0.5	78

^a Synthesized by the prepolymer method. ^b Measured by vapor pressure osmometer.

^c Measured by gel permeation chromatography. ^d Measured by ¹H-NMR.

^e 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecene-7 as a catalyst. ^f Yield after the soxhlet's extraction.

Table II. Properties of segmented polyurethaneureas.

Sample code	Antithrombogenicity	DSC			SAXS
	CTI ^a	$T_{g,s}^b$ (°C)	$T_{m,s}^c$ (°C)	$T_{m,h}^d$ (°C)	d^e (Å)
SPUU-2	3.6	-73.2	-4.2	272.3	113
SEUU-3	4.9	-75.8	1.7	280.6	121
SEUU-6	4.3	-80.1	7.5	280.7	112

^a Coagulation time index measured by the Lee-White method.^b Glass transition temperature of soft segment.^c Melting point of soft segment.^d Melting point of hard segment domain.^e Bragg spacing calculated from $d=2\pi/q$, q : scattering vector.

3. 結 果

3・1 セグメント化ポリウレタンウレアの合成

SEUU および SPUU の合成条件と結果を Table I に示す。いずれのポリマーも反応点濃度を一定にして合成した。ゲル化することなく反応は進行し、ソックスレー抽出後の収率も高い。

3・2 セグメント化ポリウレタンウレアの抗血栓性

Table II に Lee-White 法凝血試験の結果を示した。CTI 値より明らかなように、分子量1830の HT-PT をプレポリマーとする SPUU-2 より、親水性の PEO セグメントを導入した SEUU-3、SEUU-6 の抗血栓性は優れている。しかし、EO 含量が62mol % の SEUU-6 の抗血栓性は SEUU-3 に劣り、EO 含量には最適値が存在すると思われる。

3・3 セグメント化ポリウレタンウレアの DSC 分析

キャスト法で作製したフィルムの DSC 測定の結果を Table II に示す。いずれのフィルムもソフトセグメントのガラス転移温度 ($T_{g,s}$) と融点 ($T_{m,s}$)、およびハードセグメントの融点 ($T_{m,h}$) が観測され、ミクロ相分離構造を有していることが明らかとなった。EO 含量が大きくなるにつれて、 $T_{g,s}$ は低温側へシフトし、

$T_{m,s}$ は高温側へシフトした。一方、 $T_{m,h}$ のピークは PEO セグメントの導入により高温側へシフトした。

3・4 セグメント化ポリウレタンウレアの SAXS 分析

Fig. 2 に SAXS 曲線を示した。縦軸は相対散乱強度で、横軸は散乱ベクトル (q) である。散乱ベクトルを定義する式(2)と Bragg の式(式(3))より式(4)が導かれ、Bragg spacing (d) を求めた。

$$q=4\pi \sin \theta/\lambda \quad (2)$$

$$2d \sin \theta=n\lambda \quad (3)$$

$$d=2\pi/q \quad (4)$$

ここで、 q : 散乱ベクトル、 θ : 入射X線と格子面とのなす角度、 n : 反射の次数、 λ : CuK α 線の波長、 d : Bragg spacing である。いずれのポリマーも明確に散乱極大を示し、ミクロ相分離構造の存在を確認することができた。Table II には式(4)から計算した Bragg spacing を示す。いずれの Bragg spacing も100Åのオーダーであり、EO 含量33 mol % の SEUU-3 でこの値は最も大きい。

3・5 セグメント化ポリウレタンウレアの引張特性

Fig. 3 にセグメント化ポリウレタンウレアの乾燥フィルムと、

Fig. 2 SAXS curves of segmented polyurethaneureas.

Fig. 3 Stress-strain curves of segmented polyurethaneureas. ----: dry samples, —: wet samples which were soaked in normal saline solution for 2 weeks at 37°C.

Table III. Tensile properties^a of segmented polyurethaneureas.

Sample code	Dry sample							Wet sample ^d							
	M ₅₀	M ₃₀₀	T _B	E _B	C ₁ ^b	C ₂ ^b	ν^c (10 ⁻⁴ mol/ cm ³)	Water content ^e	M ₅₀	M ₃₀₀	T _B	E _B	C ₁ ^b	C ₂ ^b	ν^c (10 ⁻⁴ mol/ cm ³)
	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(MPa)		(%)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(MPa)	
SPUU-2	8.1	25.1	47.4	475	0.31	5.4	2.6	4.9	6.3	14.7	37.5	580	0.38	3.5	3.1
SEUU-3	5.9	18.8	45.0	650	0.51	3.1	4.3	7.4	4.0	11.2	23.6	650	0.63	2.1	5.1
SEUU-6	2.4	7.7	22.8	660	0.41	1.0	3.4	46.5	2.3	5.4	12.6	830	0.43	0.94	3.5

^a Extention speed : 50 mm/min at room temperature.^b $\sigma = 2(C_1 + (C_2/\alpha)) (\alpha - 1/\alpha^2)$ (Mooney-Rivlin equation).^c Calculated from $2C_1 = \nu kT$.^d Soaked in normal saline solution at 37°C for 2 weeks.^e Water content (%) = {(wt of wet sample) - (wt of dry sample)} / (wt of dry sample) × 100.

含水フィルムの引張試験における応力-ひずみ曲線を示す。また、Table III には50%伸長時のモジュラス(M₅₀)、300%伸長時のモジュラス(M₃₀₀)、引張強さ(T_B)、伸び(E_B)の値を示した。いずれのポリマーフィルムも、低モジュラスと大きな伸びに特徴付けられる生体軟組織と同様な特性を有し、エラストマーとしての強度も大きい。乾燥フィルムにおいても含水フィルムにおいてもPEOセグメントを導入したSEUUは、SPUUより高ひずみにおけるモジュラスは小さく、伸びは大きい。SEUU-3の乾燥フィルムはSPUU-2に匹敵する引張強さを示したが、含水状態ではEO含量が多くなるにつれて引張強さが小さくなる傾向が認められた。

3・6 セグメント化ポリウレタンウレアの動的力学的性質

SPUUとSEUUの複素剪断弾性率(G)と動的損失($\pi \tan \delta$)の温度分散をFig. 4に示し、Table IVにはFig. 4から求めた転移温度と37°Cにおける G 値を示した。SPUU-2では-65°Cに、SEUU-3では-77°Cに、SEUU-6では-76°Cにそれぞれソフトセグメントのミクロブラウン運動に起因する α_a 吸収が観測された。SPUU-2では冷却時に生じたソフトセグメント結晶相の融解に起因する α_f 吸収は不明瞭であるが、SEUU-3とSEUU-6ではそれぞれ-15°C、-40°Cに明瞭な α_f 吸収が認められた。また、 G 値の温度分散の結果から、いずれのポリマーもゴム状領域を示した後、約220°C付近でハードセグメントドメインの軟化が起こり、

Table IV. Results of the dynamic mechanical test.

Sample code	Transition temperature (°C)			G ^d at 37°C (MPa)
	α_a^a	α_f^b	α_{s-h}^c	
SPUU-2	-65	— ^e	115	1.10
SEUU-3	-77	-15	— ^e	0.23
SEUU-6	-76	-40	— ^e	0.09

^a Corresponding to glass transition of soft segment.^b Corresponding to melting of soft segment.^c Damping peak due to destruction of the interaction between soft and hard segment.^d Shear modulus.^e Not detected.

G 値は急激に低下した。以上の結果はDSC測定の結果と一致して、これらのセグメント化ポリウレタンウレアがマイクロ相分離構造を有していることを示す。これらの結果は高原らのPTHFベースのセグメント化ポリウレタンウレアの研究¹²⁾と一致した。

SPUU-2で認められる30°C付近から150°C付近の吸収ピークは、恐らくポリエーテル酸素とハードセグメントのNH基との間の水素結合の切断¹³⁾に起因する吸収ピーク(α_{s-h})であると考えられ

Fig. 4 Dynamic modulus (G) and dynamic loss ($\pi \tan \delta$) curves of segmented polyurethaneureas, (a) : SPUU-2, (b) : SEUU-3, (c) : SEUU-6,

る。すなわち、SPUU-2ではハードセグメントとソフトセグメントの相分離がSEUUほど良好に進行していないと推定できる。

4. 考 察

4.1 セグメント化ポリウレタンウレアのマクロ相分離構造

DSC および動的力学的試験の結果から、PTHF の両末端にPEO セグメントを導入した PEO-PTHF-PEO トリブロックコポリエーテルをポリウレタンウレアのソフトセグメントに用いることにより、ソフトセグメントとハードセグメントを良好に相分離させることが可能であった。これはポリエーテルの表面自由エネルギーの大きさが、PTHF $\approx$ PPO $<$ ハードセグメント $<$ PEO の順に増加すること^{14),15)}から推定すると、PTHF とハードセグメントの間に導入された親水性 PEO セグメントの影響によって、よりハードセグメントの凝集が促進されたものであると考えられる¹⁶⁾。Fig. 4 に示した G 値のゴム領域から明らかなように、EO 含量 33 mol % の SEUU-3 は 62 mol % の SEUU-6 と比較して、わずかなではあるがその相分離の程度は良い。SEUU-6 はソフトセグメントの分子量が大きく (4040)、かえってそれが相分離に不利に働いたと考えられる。すなわち、ソフトセグメント鎖長には良好なマクロ相分離を形成するための最適値が存在することを示唆している。

SAXS 測定では、Table II に示すように SEUU-3 の Bragg spacing の値が最も大きい。これは SEUU-3 のセグメントドメイン間の距離が大きいこと、つまり SEUU-3 ではハードセグメントの凝集が最も進んでいることを示すと思われる。また、Fig. 2 に示した散乱曲線の形状を比較すると、SEUU-6 が最もシャープであり、SEUU-6 のハードセグメントドメインのドメインサイズの分布は SEUU-3 より狭いと解釈できる。この点については今後さらに検討を加える必要がある。

4.2 セグメント化ポリウレタンウレアの力学的性質

乾燥フィルムと 37°C 生理食塩水中に 2 週間浸漬した後の含水フィルムの引張強さを比較すると、含水によって SEUU フィルムは約 2 分の 1 の引張強さの低下を起こしている。PEO セグメントに吸収された水の水和現象より PEO セグメントに隣接したハードセグメントドメインの高次構造が変化したと考えられる。しかし、SEUU-6 は含水率が 46% とかなりの水を含むが、引張強さ 12.6 MPa、伸び 830% という優れた力学的性質を示し、ハードセグメントドメインの凝集が強く水分の影響が少ないものと推定される。引き続き 37°C 生理食塩水中に 6 カ月間浸漬した後も、力学的性質にはほとんど変化は認められなかった⁸⁾。

ゴム弾性体の引張特性を記述する式として、Mooney-Rivlin 式^{17),18)}が良く知られている。

Mooney-Rivlin 式

$$\sigma = 2 \left(C_1 + \frac{C_2}{\alpha} \right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (5)$$

ここで、 σ : 引張応力、 α : 伸長比、 C_1, C_2 : 定数であり、 C_1 は次式で表される。

$$2C_1 = \nu k T \quad (6)$$

ν : 網目鎖濃度、 k : ボルツマン定数、 T : 絶対温度である。Mooney-Rivlin プロットの切片および勾配より C_1, C_2 が決定でき、また C_1 より式(6)を用いて力学的に測定された網目鎖濃度 ν

Fig. 5 The Mooney-Rivlin plots of segmented polyurethaneureas.

○, □, △ : dry samples, ●, ■, ▲ : wet samples which were soaked in normal saline solution for 2 weeks at 37°C.

が計算される。これらの結果を Fig. 5, Table III に示した。 C_1 項より得られた見掛けの網目鎖濃度は 10^{-4} mol/cm³ のオーダーの値となり、これは通常のジェン系ゴム架橋体と同程度であった。わずかなではあるが、マクロ相分離の良好な SEUU-3 で最も見掛けの網目鎖濃度が大きかった。架橋点の働きをするリジッドなハードセグメントドメインの割合が多いと推定する。また、水和現象によって C_1 項が大きくなる傾向が見られた。力学的に決定された膨潤試料の網目鎖濃度は、乾燥試料の網目鎖濃度より小さくなると考えられる。というのは乾燥固体試料では物理的なからみ合い点が網目鎖濃度の増加に寄与しており、膨潤試料ではこの寄与が小さくなっているからである。セグメント化ポリウレタンウレアの場合、熟成あるいは熱処理がマクロ相分離構造、ひいては力学的性質に影響する。本実験ではフィルム浸漬を 37°C の生理食塩水中で 2 週間行っているの、この間の熟成効果により相分離状態が変化して網目鎖濃度に影響が生じた可能性がある。

C_2 は Fig. 6 に示すように EO 含量の増加によって低下し、さらに含水によっても減少する傾向が認められた。 C_2 項の意味についてはまだ明確でないが、 C_2 はゴムの種類により変化すること、加硫度にはあまり影響されないこと、膨潤により値は小さくなること、網目鎖濃度よりはむしろ網目構造に依存することなどが知られている¹⁹⁾。Fig. 6 より明らかなようにこれらの試料の場合、EO 含量の増加に伴って極性が上るにつれ、またポリマー間の水素結合の密度が減少するにつれて C_2 は低下していると言える。擬架橋点となるハードセグメントドメインの影響だけでなく、ソフトセグメントとハードセグメントの間の相互作用も C_2 項に影響し

Fig. 6 Relationships between C_2 and EO content in segmented polyurethaneureas.

○ : dry samples, ● : wet samples which were soaked in normal saline solution for 2 weeks at 37°C.

ているものと思われる²⁰⁾.

Fig. 4 に示すように、複素剪断弾性率のゴム状領域はいずれのポリウレタンウレアも 220°C 付近まで広がっている。しかし、SPUU-2 は温度によってモジュラスの大きさが大きく異なっている。Table IV に 37°C におけるモジュラスを示した。PEO セグメントは一方で可塑剤を添加したと同じくフィルムを柔軟にし、他方でハードセグメントの凝集を促進させて物理的架橋点をより強固にし、マイクロ相分離構造を安定化したと考えられる。

SPUU-2 のフィルムにいくつかの減衰ピークが現われたことはその損失が大ききことを意味し、長期の疲労寿命を考えた場合、耐疲労性が低いと考えられる。梶山ら^{12), 21)}の研究で示されるように、マイクロ相分離の発達程度は耐疲労性に最も大きく影響を与えと考えられる。

4・3 セグメント化ポリウレタンウレアの抗血栓性

マイクロ相分離構造を有するポリマーの抗血栓性についてはいくつかの仮説や理論がある²²⁾。SPUU や SEUU が示す良好な抗血栓性もマイクロ相分離構造に依存すると考えられる。しかし、詳細に見るとさらにいくつかの因子を考慮に入れなければならない。SPUU に比べて SEUU の抗血栓性が向上したことは、ソフトセグメントに PEO セグメントを導入したことによる親水性の増加が一因と考えられる。すなわち、界面自由エネルギーが低下することによりたんぱく質が吸着し難く、かつ脱着しやすくなった²³⁾と考えられる。また、SEUU-6 に比べ SEUU-3 の方が CTI 値が大きいことから、ポリマー表面の親水-疎水性のバランスが抗血栓性に影響したと考えられる。さらに、ドメインの大きさや分布などの因子も抗血栓性や力学的性質に影響しているにちがいない。これらの解明は今後の課題であろう。

5. 結 論

PTHF の両末端に EO ユニットを導入した PEO-PTHF-PEO トリブロックコポリエーテルより合成した SEUU は、PTHF をソ

フトセグメントとする SPUU と比較して優れた抗血栓性を有することが判明した。抗血栓性はマイクロ相分離構造の影響だけでなく親水性などの影響を受け、そのモルホロジー効果により、EO 含量 33 mol % の SEUU-3 が最も優れた抗血栓性を示した。また、プレポリマーへの PEO セグメントの導入はソフトセグメントとハードセグメントのマイクロ相分離を促進し、強固なハードセグメントドメインを形成することが明らかとなった。これは引張物性に影響を与え、含水による著しい力学的性質の低下を防いだ。

文 献

- 1) Boretos, J.W., and Pierce, W.S., *Science*, **158**, 1481 (1967).
- 2) Ibid., *J. Biomed. Mater. Res.*, **2**, 121 (1968).
- 3) 松田武久, 有合化, **42**, 1010 (1984).
- 4) 山下岩男, 高分子加工, **35**, 158 (1986).
- 5) 池田裕子, 榎谷信三, 日ゴム協誌, **62**, 357 (1989).
- 6) Mucha, M., *Colloid Polym. Sci.*, **264**, 859 (1986).
- 7) 池田裕子, 榎谷信三, 山下晋三, 山本 裏, 林 和子, 山下岩男, 日化誌, 699 (1986).
- 8) Kohjiya, S., Ikeda, Y., and Yamashita, S., "Polyurethanes in Biomedical Engineering II", Plank, H., et al. Eds., Elsevier, Amsterdam (1987), p. 183.
- 9) Ikeda, Y., Kohjiya, S., Yamashita, S., Fukumura, H., and Yoshikawa, S., *Polymer Journal*, **20**, 273 (1988).
- 10) 今井康二, 第15回医用高分子研究会講演要旨集, p. 29 (1982).
- 11) Hayashi, H., Hamada, F., Suehiro, S., Masaki, N., Ogawa, T., and Miyaji, H., *J. Appl. Cryst.*, **21**, 330 (1988).
- 12) 高原 淳, 田下純一, 梶山千里, 高柳素夫, 高分子論文集, **39**, 203 (1982).
- 13) 木村逸郎, 石原英昭, "高分子物性と分子構造", 化学増刊 58, 永沢 満, 山下雄也共編 (1973), 化学同人, p. 207.
- 14) 松田武久, 阿久津哲造, *Polymer Preprints, Jpn.*, **32**(3), 474 (1983).
- 15) 高原 淳, 梶山千里, 日化誌, 1293 (1985).
- 16) 池田裕子, 榎谷信三, 山下晋三, 古谷哲朗, 柴山充弘, 野村春治, 第31回高分子研究発表会, p. 6 (1985).
- 17) Mooney, M., *J. Appl. Phys.*, **11**, 582 (1940).
- 18) Rivlin, R.S., "Rheology, Vol. I", Academic Press, N. Y. (1956).
- 19) 岡本 弘, 日ゴム協誌, **48**, 623 (1975).
- 20) 池田裕子, 竹迫祥一, 榎谷信三, 山下晋三, 山下岩男, 日ゴム協誌, **62**, 242 (1989).
- 21) 梶山千里, 高原 淳, 日ゴム協誌, **59**, 33 (1986).
- 22) 松田武久, 化学工学, **50**, 675 (1986).
- 23) Matsuda, T., and Akutsu, T., *ACS Preprints (Polymer Materials Science and Technology)*, **48**, 498 (1983).