論文

Viscoelasticity and Birefringence of Bisphenol A Polycarbonate

2. Stress Relaxation Measurement

Hiroataka OKAMOTO, Eui Jeong HWANG, Tadashi INOUE,
and Kunihiro OSAKI

*Institute for Chemical Research, Kyoto University,
Uji, Kyoto 611, Japan*

The stress relaxation and simultaneous birefringence variation were measured for bisphenol A polycarbonate over the glassy to the rubbery plateau regions. The measurements were performed at various temperatures of 142 to 156°C over the time range of 0.4 to 2000 s. Results of relaxation measurements were consistent with those of dynamic measurements with respect to the birefringence as well as the stress in the framework of linear viscoelasticity. A modified stress-optical rule was applied to the results of relaxation measurements. This rule was earlier proposed to replace the stress-optical rule which was suitable only in the rubbery and the terminal flow regions. The relaxation modulus, $E(t)$, was separated into two component functions, $E_R(t)$ and $E_G(t)$. In constructing master curves of $E_R(t)$ and $E_G(t)$ with the method of reduced variables, their shift factors were found to have different temperature dependence. This result can account for the break down of time-temperature superposition principle for $E(t)$ reported by several investigators. The present modified stress-optical rule was more convenient in several ways compared with the similar modifications proposed earlier by Priss et al. and Read.

Key words: Bisphenol A polycarbonate / Stress relaxation / Birefringence / Modified stress-optical rule / Glass-to-rubber transition

ポリカーボネートの粘弾性と複屈折測定

2. 応力緩和過程

岡本 浩孝・黄 義正・井上 正志・尾崎 邦宏

(原稿受理: 1992年6月15日)

1. 緒 言

高分子の粘弾性の性質は、応力の他に複屈折挙動を測定することによって、より詳細に調べることができる。ゴム状領域あるいは流動領域では、応力と複屈折が応力光学則 (Stress-optical rule) によって関係づけられる¹⁾。応力光学則は、ガラス状領域およびガラス-ゴム転移領域では成立しないが、我々が提案した修正応力光学則を使うと、これらの領域でも応力と複屈折を簡単な関係式で結び付けることができるので、新しい粘弾性の研究法

として期待されている^{2),3)}。

ポリカーボネート PC は耐熱性や耐湿性、寸法安定性がよく、光学材料としての用途は広いが、流動性が低いことと、応力光学係数 (Stress-optical coefficient) が大きいことにより残留複屈折が生じやすく、これを解消することが要望されている。第1報では、PC の振動ひずみを用いた動的実験について述べたが⁴⁾、ここでは応力緩和実験を中心として、修正応力光学則による解析結果について述べる。

* 京都大学化学研究所 〒611 宇治市五ヶ庄

2. 修正応力光学則について

無定形高分子を変形させたときに発生する応力と複屈折の間には、ゴム状領域および流動領域で応力光学則が成立する¹⁾。一定変形後の応力緩和時では、緩和弾性率 $E(t)$ と緩和ひずみ-光学係数 $O(t)$ を用いると、応力光学則は次式で表すことができる。

$$O(t) = CE(t) \quad (1)$$

ここで、比例係数 C は応力光学係数と呼ばれ、時間 t に依存しない定数である。応力光学則は分子理論により、高分子鎖の配向と関連付けて説明されている。また、 C は分子構造から推定できると考えられている。

一方、ガラス転移温度より十分低い温度では、微小変形時に限り、応力と複屈折との間に比例関係が成立する。これは弾性体について発見された光弾性 (Photoelasticity) 則である。

$$O = C'E \quad (2)$$

一般に高分子の場合、式 (2) の光弾性係数 (Photoelastic constant) は、式 (1) の応力光学係数とは異なるため、ここでは C' として表す。式 (2) は弾性体に対する式であるため、時間依存性がなく、ひずみと応力のどちらで考えても良いのに対し、式 (1) は応力のみが複屈折と比例する点に注意すべきである。

ガラス状態での光弾性の発現機構については、詳しいことはよくわかっていない。変形による分子間隔の変化や結合角の歪曲によるという説、原子団の配向によるという説などが提案されている。多くの場合、応力の発生はエネルギー弾性によると考えられているようである。

C と C' が異なるため、ガラス-ゴム転移領域付近では応力と複屈折を単純に関係づけることができない。応力光学則が成り立たなくなるのは、高分子が変形後に示す応力緩和過程に、2種類の機構が含まれるためだと考えられていた。これを定量的に取り扱うために、式 (1)、(2) を組み合わせた式が提案された^{5,6)}。すなわち、応力と複屈折は同じ2つの機構から発生すると仮定し、それぞれの機構では応力と複屈折は比例するものとする。Read による表式では、

$$E(t) = E_{or}(t) + E_d(t) \quad (3)$$

$$O(t) = C_{or}E_{or}(t) + C_dE_d(t) \quad (4)$$

となる。ここで、添え字 or と d はそれぞれ orientation, distortion を表し、高分子鎖の配向による力 (弾性率) と局所的なひずみによるものを表す。ゴム状態および流動状態では $E_d(t) \rightarrow 0$ と考えると、式 (1) に一致し、 C_{or} は C となる。また、ガラス状態では $E_{or}(t) \rightarrow 0$ とすると式 (2) となり、 C_d は C' になる。 $E(t)$, $O(t)$ を測定し、式 (3)、(4) の連立方程式を解けば、 $E_{or}(t)$, $E_d(t)$ の挙動を調べることができる。Priss の解釈では、第1項をエントロピー弾性と、第2項をエネルギー弾性と関連づけている⁵⁾。解釈の違いはあるが、いずれの場合でも2つの係数として C と C' を用いるため、実験データの整理上は同じである。

瞬間的に一定ひずみを与えた後の応力緩和挙動を調べると、ガラス状態あるいは $t \rightarrow 0$ で $E_{or}(t) \rightarrow 0$ となるため、ある時間までは $E_{or}(t)$ が増加することになる。緩和過程であるので、 $E_{or}(t)$ は時間とともに単調減少するのが自然だと考えられる。この $E_{or}(t)$ の複雑な挙動は、主鎖のひずみが解放されることによって配

向が生じるためと説明されている。

我々は、ポリスチレン PS について動的実験を行った結果、ガラス状態領域の低周波数側で、損失弾性率 $E''(\omega)$ と損失ひずみ-光学係数 $O''(\omega)$ が、広範囲に渡って比例することを見つけた²⁾。そこで、 $C_G = O''(\omega)/E''(\omega)$ として、次式で表される修正応力光学則を提案した³⁾。

$$E(t) = E_R(t) + E_G(t) \quad (5)$$

$$O(t) = C_R E_R(t) + C_G E_G(t) \quad (6)$$

ここで、 $C_R (=C_{or})$ と C_G は、時間に依存しない定数で、添え字 R と G はそれぞれ Rubber, Glass の意味である。 C_G が定数として求められる理由については、以前詳述した²⁾。

PS では、 $E_G(t)$ と $E_d(t)$ の挙動はよく似ているが、 $E_R(t)$ と $E_{or}(t)$ の挙動は、ガラス状態領域およびガラス-ゴム転移領域で大きく異なる。 $E_R(t)$ は時間とともに単調減少し、 $E_{or}(t)$ のような複雑な挙動は示さない^{2),3)}。修正応力光学則による解析は、 $E_R(t)$ の挙動が単純で理解しやすいだけでなく、次のような点で優れている。各温度で測定された $E_R(t)$, $E_G(t)$ の各成分について、時間-温度重ね合わせを行うと、水平方向の移動だけで滑らかな合成曲線を作ることができる^{2),3),7)}。換言すれば、各成分の挙動は熱レオロジー的に単純である。 $E_R(t)$ と $E_G(t)$ の移動因子が異なる温度依存性を示し、 $E_G(t)$ に関する移動因子の方が温度に強く依存する。以前からクリープコンプライアンス $J(t)$ 、複素剛性率 $G^*(\omega)$ など、いくつかの粘弾性関数が、ガラス-ゴム転移領域で熱レオロジー的に単純ではないことが指摘されていたが^{8,9)}、これは $E_R(t)$, $E_G(t)$ の移動因子が、異なる温度依存性を持つためであると説明できる³⁾。

3. 実 験

測定に用いた試料は、重量平均分子量 $M_w = 75,000$ (GPC による) の PC Poly(oxy-carbonyloxy-1,4-phenyleneisopropylidene-1,4-phenylene) (出光石油化学(株)製) である。ジクロロメタン中に溶解し、ホットプレート上で溶媒を蒸発させることによって製膜した。溶媒を完全に除去するために 120°C で数日間真空乾燥した。測定用フィルムは、ダンベル型に切り取り、測定時には両端の幅広の部分を持続した。中央部の標準サイズは 35×3×0.1 mm とした。測定を行う前に 180°C で10分程度放置し、残留複屈折を取り除いた。ガラス転移温度 $T_g (=147^\circ\text{C})$ (DSC による) 付近、およびそれ以下で熱履歴の影響をなくすため、180°C から各測定温度までは、測定温度が151°C以上の場合には 0.5°C/min で降温し、測定温度で20分以上放置した。151°Cより低い場合には、151°Cまでは同じ速度で、それからは 1°C/h で降温し、測定温度で1時間以上放置した。

測定装置は、複屈折測定用の光学系を取り付けた引っ張り試験機を使用した。装置の詳細は以前報告した¹⁰⁾。試料を瞬間的に一定量だけ変形させたときに発生する、応力と複屈折の時間変化を同時測定した。ひずみは 0.1s 以内に与えることができたが、測定開始直後には与えたひずみが瞬間的とは見えないことによる誤差が生じるため、0.4s 未満の測定データは無視した。緩和弾性率 $E(t)$ 、緩和ひずみ-光学係数 $O(t)$ とともにひずみ依存性が現れないようにするため、測定温度にかかわらず、0.7% 以下のひずみを与えて測定した。

4. 結果および考察

4.1 応力緩和測定結果

各温度での緩和弾性率 $E(t)$ の測定結果を Fig. 1 に示す。142, 144°C の短時間側では, $E(t)$ は 1×10^9 Pa より少し大きくて時間依存性がほとんどなく, ガラス状態領域に相当する。142, 144°C の長時間側, 146, 148°C の全測定範囲, および 151~156°C の短時間側では, ガラス-ゴム転移領域に相当する $E(t)$ の急激な減少が見られる。151~156°C の長時間側では, $E(t)$ の時間依存性は小さく, 1×10^7 Pa 付近から緩やかに減少し, ゴム状態平坦領域が観測される。これは典型的な無定形高分子の応力緩和挙動である¹¹⁾。

Fig. 2 に, 各温度での緩和ひずみ-光学係数 $O(t)$ の測定結果を示す。 $O(t)$ は測定された全範囲で正の値をとっている。 $O(t)$ は 142~146°C の短時間側では, 一定値 1.7×10^{-1} に収束する。 $O(t)$ の挙動は $E(t)$ の挙動と同じく, 温度の上昇とともに, あるいは時間の経過とともに値が減少する。ここで行った測定の温度, 時間範囲内では, $E(t)$ が 2 桁以上の減少を示すのに対し, $O(t)$ は 1 桁以内の緩やかな減少しか示さず, $O(t)$ の時間依存性

Fig. 1 The time dependence of the relaxation modulus, $E(t)$, at various temperatures: 142, 144, 146, 148, 151, 154 and 156°C from top to bottom.

Fig. 2 The time dependence of the relaxation strain-optical coefficient, $O(t)$, at various temperatures: 142, 144, 146, 148, 151, 154 and 156°C from top to bottom.

からガラス-ゴム転移領域, ゴム状態領域をはっきりと区別することはできない。

$O(t)$ と $E(t)$ の比を調べると, 高温部の長時間側と低温部の短時間側で一定値に収束することがわかる。高温部の長時間側 (ゴム状態領域) では, この比は C , C_{or} , C_R に相当する。求められた値は $C_R = 5.0 \times 10^{-9}$ Pa⁻¹ である。これは動的測定から求められた値と一致するが⁴⁾, いくつかの文献値とは異なる。Kanai らは, 溶融紡糸とせん断流動の測定から同じ値 5.7×10^{-9} Pa⁻¹ を得た¹²⁾。溶融紡糸では, Shirouzu らが 4.4×10^{-9} Pa⁻¹¹³⁾, Kang らが 5.5×10^{-9} Pa⁻¹¹⁴⁾ をそれぞれ報告している。Wimberger-Friedl らは, 160~255°C でせん断クリープ, せん断流動の 2 つの測定を行い, 共に温度依存性がある異なる値, $4.8 \sim 5.5 \times 10^{-9}$ Pa⁻¹, $3 \sim 4 \times 10^{-9}$ Pa⁻¹ を報告している。また, 引っ張りクリープ測定からは, 5.6×10^{-9} Pa⁻¹ を得ている^{15), 16)}。

一方, 低温部の短時間側 (ガラス状態領域) では, C' , C_d を求めることができる。低温側の測定が不十分であるため正確な値は求められないが, $C_d = 1.1 \times 10^{-10}$ Pa⁻¹ に収束するようである。これも動的測定から求められた値と一致する⁴⁾。Wimberger-Friedl らは, せん断クリープ測定から 1×10^{-10} Pa⁻¹, 引っ張りクリープ測定から 2.0×10^{-10} Pa⁻¹ を得た。彼らはクリープ, 応力緩和測定も行っており, 室温で 0.89×10^{-10} Pa⁻¹ から 120°C で 1.2×10^{-10} Pa⁻¹ まで変化すると報告している¹⁵⁾。また, Krevlen, Otsuka はそれぞれ 1.11×10^{-10} Pa⁻¹, 0.71×10^{-10} Pa⁻¹ であるとしている^{17), 18)}。このように研究者ごとに, あるいは同一の研究者でも異なった値が報告されているが, 以後の解析を進めるに当たって問題となるほどの大きな違いはないであろう。

前述のように, 今回の緩和測定からは C_G の値を決定することはできない。そこで, 以後の解析では動的測定から求めた値 $C_G = 3.5 \times 10^{-11}$ Pa⁻¹ を用いた⁴⁾。

4.2 修正応力光学則による解析

各温度での解析結果を時間軸方向にだけ移動して作った $E_R(t)$, $E_G(t)$ それぞれの合成曲線を, Fig. 3 に点で示す。基準温度は 148°C である。各成分共に重ね合わせは良好で, 熱レオロジー的に単純であるとみなせる。

$t \rightarrow 0$ では $E_G(t) = 1.4 \times 10^9$ Pa, $E_R(t) = 2.3 \times 10^7$ Pa にそれぞ

Fig. 3 The master curves of the two component functions, $E_R(t)$ and $E_G(t)$. The reference temperature is 148°C; circles: present result; solid lines: the result derived from the dynamic data. Dashed lines represent the result of PS in appropriate scales described in the text.

れ収束する。ガラス状領域では、 $E_R(t)/E_G(t)=1.6 \times 10^{-2}$ であり、 $E(t)$ に対する R 成分の寄与は、通常の実験では実験誤差範囲と考えられるほど小さいので、 $E(t)=E_G(t)$ と見なしても問題ない。しかし、 $C_R/C_G=1.4 \times 10^2$ なので、 $O(t)=G_G E_G(t)$ とは見なせない。

ガラス-ゴム転移領域では、短時間側で G 成分が急激に減少し始める。R 成分は、短時間側ではほとんど変化していないが、長時間側では緩やかに減少する。ガラス-ゴム転移では、局所的な運動によると考えられる G 成分の緩和が主であるが、長時間側では R 成分による主鎖配向の緩和も起こっている。

ゴム状領域では、 $E_G(t) \rightarrow 0$ となって、G 成分は無視できる。R 成分だけが存在し、式(1)の応力光学則がそのまま成立する。

4・3 動的測定との比較

動的測定との比較を行うために、動的測定から得られた $E_R^*(\omega)$, $E_G^*(\omega)$ から、まず以前に報告した計算方法により各成分の緩和スペクトル $H_R(1/\omega)$, $H_G(1/\omega)$ を計算した²⁾。求めた緩和スペクトルから $E_R^*(\omega)$, $E_G^*(\omega)$ を計算し、これが適当であることを確かめてから、 $E_R(t)$, $E_G(t)$ を計算した。その結果を Fig. 3 に実線で示す。

応力緩和実験から求めた $E_R(t)$ と $E_G(t)$ は、いずれも動的測定を変換した結果とよく一致しており、これらの関数はひずみ履歴に依存しないことが確かめられた。R 成分については 10% 程度のずれがみられるが、これは緩和スペクトルを計算する時に行った、 $E_R''(\omega)$ の低周波数末端の外挿が不十分であったためだと考えられる。

応力緩和測定と動的測定とは測定時間範囲が異なるため、図中では同一の点であっても測定温度が異なる。例えば、148°C、1~100s 付近の緩和測定は 156°C、1~130Hz 付近の動的測定に相当する。短時間側のデータは、応力緩和実験では T_g 以下で、動的測定では T_g 以上で、それぞれ測定されたにもかかわらず、R 成分、G 成分の挙動は一致している。

4・4 PS との比較

PC は、 C_G と C_R がともに正であるので、 $O(t)$ の符号が常に正になるが、PS は C_G と C_R の符号が異なるため途中で符号が反転する³⁾。 C_R の符号は、屈折率の大きいフェニル基が主鎖に含まれていれば正になり、側鎖に含まれていれば負になると考えられる。これは PC について、イソプロピル基のメチル基をフェニル基に代えたり、主鎖に含まれるフェニル基のオルト位にフェニル基を導入すると、 C の絶対値が減少するという、Shirouzu らの研究結果¹⁵⁾と矛盾しない。 C_R の絶対値は、PS と PC ではほぼ等しいが、平衡弾性率は PC の方がずっと大きいので、ゴム状領域での $O(t)$ が大きくなり、これは PC の加工上の不利な点となる。高い平衡弾性率は、PC が流動しにくいと同義である。

比較のため、先の測定から求められた PS の $E_R(t)$, $E_G(t)$ の挙動³⁾を、Fig. 3 に破線で示す。基準温度はそれぞれ 98°C、95°C である。 $E_R(t)$, $E_G(t)$ とともに、ガラス-ゴム転移の短時間末端に相当する緩和開始時間が接近するように基準温度を定めた。 $E_G(t \rightarrow 0)$ は、PS の方が約 1.5 倍大きい。G 成分については、PS と PC は高さが異なるが、緩和挙動はよく似ている。一方、 $E_R(t \rightarrow 0)$ は PC の方が約 1.8 倍大きい。ガラス-ゴム転移領域の長時間側から始まる R 成分の緩和挙動が異なっているため、ゴム状領域では $E_R(t)$ の差が 10 倍以上にもなる。PS の場合には、ガラ

ス-ゴム転移領域の長時間側では、緩和弾性率がバネ-ビーズ模型¹⁹⁾で予測される緩和挙動に従う³⁾。PC では、この予測よりも緩い緩和挙動を示す。これはゴム状領域での緩和弾性率 E_N が大きいためであると考えられる。 E_N とからみ合い点間分子量 M_e の間には、 $E_N \propto 1/M_e$ の関係があるため、PC はからみ合い密度が極端に高い。

4・5 温度依存性

PC の R, G 成分の移動因子の温度依存性を Fig. 4 に示す。G 成分の方が R 成分よりも強い温度依存性があることがわかる。このことは PS について得られた結果と一致している^{2,3)}。

Fig. 4 には、動的測定から求められた移動因子の温度依存性も一緒に示してある。動的測定と応力緩和測定とを比較してみると、R 成分、G 成分それぞれについて、合成曲線の形だけでなく、移動因子の温度依存性も同じであることがわかる。このように、時間-温度換算則は各成分についてはよく成立しているが、2 成分間では移動因子の温度依存性が異なっているため、 $E(t)$, $O(t)$ については、この単純な法則は成立しない。

Fig. 4 The temperature dependence of the shift factors of the two component functions, $E_R(t)$ and $E_G(t)$. The reference temperature is 154°C.

PC についても、 T_g 付近あるいはガラス-ゴム転移領域で時間-温度換算則が成立しない^{15),20)}。Alegria らは、 $G^*(\omega)$ をガラス-ゴム転移領域付近については曲げ試験で、また流動領域付近についてはせん断試験でそれぞれ測定し、それらの移動因子の温度依存性が T_g 付近で異なることを示した²⁰⁾。Wimberger-Friedl らは、異なる周波数に対する $G^*(\omega)$ の温度変化をせん断試験によって測定し、それを基にして作った合成曲線では、ガラス-ゴム転移領域でずれがみられることを示した¹⁵⁾。

4・6 解析法の比較

ここでは、 E_{or} と E_R の比較を行う。 C_{or} と C_R は等しく、 C_d/C_{or} , $C_G/C_R \ll 1$ なので、 $E_d(t)$ と $E_G(t)$ は同じ関数と見なすことができる⁷⁾。Fig. 5 に $E_{or}(t)$ の時間依存性を合成曲線にし

Fig. 5 The master curve of one of the component functions, $E_{or}(t)$, of the relaxation modulus as described in the text. The reference temperature is 148°C. Numbers indicate temperatures in °C and arrows indicate the shortest time of measurements, 0.4s, at each temperature.

て示す。

$E_{or}(t)$ は、短時間側では時間の経過とともに増加するが、やがて極大値をとり減少する。途中で結晶化が起こるなど、内部構造が極端に変化しない限り、緩和弾性率が時間の経過とともに増加することは考えにくい。

以前の概念が不便なのは、 $E_{or}(t)$ の挙動が熱レオロジー的に単純でないためでもある⁷⁾。 $E_{or}(t)$ の合成曲線は、156°C のデータを基準とし、長時間側で重ね合わせができるように、温度の低下にしたがって順次時間軸方向にだけ移動して作った。このようにすると、温度の低下とともに最大値が低下し、また最大値をとる位置よりも短時間側では、低温で得られたデータの方が曲線の傾きが大きいので、重ね合わせは良好でない。時間-温度換算則を適用するには、適当量だけ縦軸方向にも移動する必要があるが²¹⁾、測定温度範囲がそれほど広くない場合には、この移動量は無視できるほど小さく、図中のずれはこの補正を行わなかったためではない。

修正応力光学則を基にすると、式(2)で表される光弾性則は、例えば T_g よりも十分低温であるなど、変形を与えたときに E, O の緩和が無視できる特別な場合とみなすことができる。応力と複屈折は、 $t \rightarrow 0$ あるいは $T \rightarrow 0$ の極限であっても、R成分、G成分の2つの緩和機構を反映していて、その寄与の仕方がそれぞれの物理量に対して異なることに注意する必要がある。式(6)はそのまま用いる必要があるのに対し、式(5)は $E(t) \simeq E_G(t)$ となるので、 C_d は次式のように表すことができる。

$$C_d \simeq C_R \frac{E_R(t \rightarrow 0)}{E_G(t \rightarrow 0)} + C_G \quad (7)$$

謝 辞

この研究は、文部省科学研究費補助金(02453101)により行われた。また、岡本は日本学術振興会特別研究員制度の援助を受けた。

文 献

- 1) 例えば, Janeschitz-Kriegl H, "Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence" (1983), Springer, Berlin, Chap. 1.
- 2) Inoue T, Okamoto H, Osaki K, *Macromolecules*, **24**, 5670 (1991).
- 3) Inoue T, Hayashihara H, Okamoto H, Osaki K, *J Polym Sci Polym Phys Ed*, **30**, 409 (1992).
- 4) Hwang EJ, Inoue T, Osaki K, *Polymer*, to be submitted.
- 5) Priss LS, Vishnyakov II, Pavlova IP, *Int J Polym Mater*, **8**, 85 (1980).
- 6) Read BE, *Polym Eng Sci*, **23**, 835 (1983).
- 7) 岡本浩孝, 林原 広, 井上正志, 尾崎邦宏, 日本レオロジー学会誌, **19**, 220 (1991).
- 8) Plazek DJ, *J Phys Chem*, **69**, 3480 (1965).
- 9) Cavaille JY, Etienne S, Perez J, Monnerie L, Johari GP, *Polymer*, **27**, 549 (1986).
- 10) Kimura S, Osaki K, Kurata M, *J Polym Sci Polym Phys Ed*, **19**, 151 (1981).
- 11) 例えば, Ferry JD, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd ed. (1980), Wiley, New York, Chap. 2.
- 12) Kanai T, Simizu K, Uryu Y, *Intern Polym Processing*, **3**, 132 (1989).
- 13) Shirouzu S, Shigematsu K, Sakamoto S, Nakagawa T, Tagami S, *Japan J Appl Phys*, **28**, 801 (1989).
- 14) Kang HJ, White JL, *Intern Polym Processing*, **1**, 12 (1986).
- 15) Wimberger-Friedl R, De Bruin JG, *Rheol Acta*, **30**, 419 (1991).
- 16) Wimberger-Friedl R, *Rheol Acta*, **30**, 329 (1991).
- 17) Kevlen DW, "Properties of Polymers" (1990), Elsevier Amsterdam, Chap. 10.
- 18) Otsuka Y, *Polymer Digest*, **38**, 2 (1986).
- 19) Rouse PE, *J Chem Phys*, **21**, 1272 (1953).
- 20) Alegria A, Macho E, Colmenero J, *Macromolecules*, **24**, 5196 (1991).
- 21) 例えば, 文献11), Chap. 11.