ガラス転移温度と自由体積 (II)

中道 敏彦*

5. 塗料の硬化と Tg

5.1 硬化過程の Tg の発現

前回の図-13 と同様, Lewis⁴⁷⁾ は FBA 法によって, エポキシ樹脂/ジエチレントトラミンの 25℃ における硬化挙動を測定し, 図-16 の結果を得た。彼は, 図-16 における損失弾性率の最大値の点を硬化過程におけるガラス転移点と呼んでいる。

今井⁴⁸⁾ は共振振動法によって, 不飽和ポリエステル樹脂の硬化過程の粘弾性を測定し 図-17 の結果を得た。図中の各試料は重合促進剤としてのコバルト含有量が異なる。ここで, 図-16 と同様, E'' にピークがみられるのは, 硬化の進行によって E'' は増大するが, さらに進行すると分子運動が制限されるためと考えられる。この極大点は, 塗膜が凍結域に入る時間と考えられ, 不飽和ポリエステル樹脂では試料, 温度によらず, この時の E' の値は, ほぼ $1.5 \times 10^{10} \text{ dynes/cm}^2$ ($1.5 \times 10^5 \text{ N/cm}^2$) で一定であることが示されている⁴⁹⁾。このことは, この程度の E' の値になると分子運動が制限されることを示唆していると思われる。

5.2 硬化の進行による Tg の変化

Flory^{14, 50)} は, 分子量の異なるポリスチレンの比容の測定結果から非架橋ポリマーの Tg における等自由体積の考え方を提案し, Fox^{50, 51)} は, この等自由体積の考え方が架橋ポリマーでも成立すると考えた。

こうした前提に立って, 溶剤の蒸発や硬化反応による Tg の上昇を考えると理解しやすいであろう。さて, 硬

化反応による変化をどのように捉えればよいであろうか。Gillham ら⁵²⁾ の BPA エポキシ樹脂と芳香族ジアミン (トリメチレングリコール-ジ-P-アミノベンゾエート) の反応を例にとって説明しよう。彼らは, DSC 曲線の最初の変曲点から求めた Tg と発熱反応ピークより求めた反応率 X の間に図-18 の関係を示した。図-18 は, Tg が焼付温度によらず反応率 X に対し一定の曲線で示されることを示している。

また, Tg の焼付時間依存性を図-19 に示す。図-19 をもとに, 140℃ 焼付を基準にしてマスターカーブを描くと図-20 のように一本の曲線になる。図-19, -20 の矢印は等温ガラス点 (isothermal vitrification point) であり, 図-20 に示すように, この点をすぎて, すぐにマスターカーブからずれるを生じるのは, 反応が拡散律速になることを示している。しかし, 架橋ポリマーの Tg は拡散律速反応により焼付温度よりも大きいことが認められる。

このシフトファクターは

$$A(T) = \ln(t_{\text{ref}}) - \ln(t_T) \quad (45)$$

であり, ガラス点前の動力学的にコントロールされている反応では次の Arrhenius 式が成立する。

$$k(T) = A_0 \exp(-E_k/RT) \quad (46)$$

そこで, シフトファクターと $1/T$ をプロットすることで, 活性化エネルギー, $E_k = 15.23 \text{ kcal/mol}$ (63.75 kJ/mol) を得ることができる。

$$\begin{aligned} A(T) &= \ln(t_{\text{ref}}) - \ln(t_T) \\ &= \ln k(T) - \ln k(T_{\text{ref}}) \\ &= -\frac{E_k}{RT} + \frac{E_k}{RT_{\text{ref}}} \end{aligned} \quad (47)$$

また, Tg と反応率 X に 1 対 1 の対応関係があるなら, (47) 式より温度 T_1 で一定の Tg になるための時間 t_{Tg1} と温度 T_2 で一定の Tg になるための時間 t_{Tg2} の間

平成 6. 5. 27 受理

Glass Transition Temperature and Free Volume (II)

Toshihiko NAKAMICHI

* 日本油脂(株)自動車塗料技術部

横浜市戸塚区下倉田町296 (〒244)

図-16 エポキシ樹脂/ジエチレンテトラミン系の 25°C における硬化過程の粘弾性変化

図-17 不飽和ポリエステル樹脂の硬化過程の粘弾性変化。ポリエステル/スチレン=70/30 (wt%), MEKPO/Co 量 (各々, g/100g resin); I-1: 3/0.06, I-2: 3/0.024, I-3: 3/0.012, I-4: 3/0.006

には,

$$-\frac{E_k}{RT_1} + \ln(t_{Tg1}) = -\frac{E_k}{RT_2} + \ln(t_{Tg2}) \quad (48)$$

が成立する。従って、 T_1 での t_{Tg1} がわかれれば、別の温度 T_2 での時間 t_{Tg2} を予測することが可能となる。

ここで T_2 を T_g とすると、(48)式から t_{Tg2} は材料が等温でガラス化に要する時間である。この式は、図-21

に示すようにガラス化曲線と T_g 等高線の計算に適用できる。図-21からは、一定の T_g に達するに必要な温度と時間の関係を読みとることができる。また、ガラス化曲線は他のTTT (Time-Temperature Transformation) 曲線と同様この系においてもS字型になっていることが示されている。

図-18 BPA エポキシ樹脂／トリメチレングリコールジ- p-アミノベンゾエート系の反応転化率と Tg

図-19 各硬化温度における Tg の変化 (試料は図-18 と同じ)。図中の矢印は等温ガラス化点を示す。

5.3 Tg と架橋間分子量

図-22⁵³⁾は、分子量が一連に異なるアクリルオリゴマー A~G/単核体メラミン樹脂/ドデシルベンゼンスルホン酸からなる塗料を、異なった温度で焼付した時の塗膜の Tg の変化を示したものである。この塗膜の架橋密度と Tg の関係は図-23 に示すように、ほぼ次式が成立した。

$$T_g = T_{g0} + k / M_c \quad (49)$$

ここで、 T_{g0} : 出発オリゴマーの Tg, k : 定数, M_c : 架橋間分子量である。

この式は、架橋密度の増大により系の自由体積が減少することに基づいて求められた式である。Nielsen⁵⁴⁾は多くのデータをもとに k の平均値として、 $k = 3.9 \times 10^4$ を与えている。

図-20 140°C を基準にした場合の図-19 のマスターカーブ。矢印は各温度における等温ガラス化点を示す。

図-21 Tg 等高線とガラス化点曲線を示す TTT (Time-Temperature Transformation) ダイアグラム。

Tg と Mc の関係は、この他にも、次式が広く知られている⁵⁵⁾。この式は、橋かけによる束縛が、橋かけ点付近に集中する程度を考慮して導かれたものである。

$$T_g = k_1 \ln k_2 / Mc \quad (50)$$

6. 塗膜のガラス転移温度への影響因子

6.1 樹脂構造

塗膜の乾燥、硬化の Tg に及ぼす影響については既に述べた。ここでは、塗膜の Tg に及ぼす樹脂構造、共重合、ブレンド、分子間相互作用、可塑剤、溶剤、水など

の微量成分の影響についてその基礎的な考え方も含め、以下に順を追って述べる。

樹脂構造で先ず重要なことは、主鎖の回転のしやすさと構造の剛直さである。たとえばエーテル結合にはさまれたポリジメチルシロキサン鎖は主鎖の回転エネルギー障壁が低く、 T_g も -123°C と低い。図-24 にアクリル樹脂のホモポリマーの T_g を示したが、メタクリレートとアクリレートでは、主鎖の回転の自由度が異なり T_g が大幅に異なる。

図-22 アクリルオリゴマー／単核体メラミン樹脂／ドデシルベンゼンスルホン酸系の塗膜 T_g に及ぼす焼付温度、アクリルオリゴマー分子量的影響。分子量 M_n ; A : 5920, B : 3160, C : 2310, D : 1860, E : 1420, F : 1130, G : 940

図-23 塗膜 T_g に及ぼす架橋密度 ($1/Mc$) の影響 (図中の印は図-22 の印に対応)

図-24 ポリ- n -アルキル (メタ) アクリレートの側鎖長とホモポリマーの T_g

表-3 プチル側鎖基をもつポリマーの T_g ($^\circ\text{C}$)

Polymer	Bu— $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH_3 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
$[-\text{CH}_2-\text{CH}-]$	59	36	-36
$[-\text{CH}_2-\text{CH}-]$ $\begin{array}{c} \text{Bu} \\ \end{array}$	43	-22	-56
$[-\text{CH}_2-\text{C}-]$ $\begin{array}{c} \text{COOBu} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	118	53	21
$[-\text{CH}_2-\text{CH}-]$ $\begin{array}{c} \text{COOBu} \\ \end{array}$	118	—	6
$[-\text{CH}_2-\text{CH}-]$ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{Bu} \end{array}$			

表-4 T_g の分子量依存性, (51) 式による。

樹脂系	T_g^∞ (°C)	K
ポリスチレン ⁵⁶⁾	100	1.75×10^5
ポリメチルメタクリレート ⁵⁷⁾	114	2.1×10^5
ポリメチルメタクリレート ⁵⁸⁾		
アイソタクティック／ヘテロタクティック／シンジオタクティック		
1.00/0.00/0.00	48.3	1.06×10^5
0.73/0.16/0.11	54.3	1.16×10^5
0.62/0.20/0.18	61.6	1.36×10^5
0.10/0.31/0.59	114.2	2.95×10^5
0.00/0.36/0.64	125.6	3.4×10^5
ポリアクリロニトリル ⁵⁹⁾	96.5	2.8×10^5
ポリ塩化ビニル ⁶⁰⁾	78	0.805×10^5
ポリ α -メチルスチレン ⁶¹⁾	173	3.6×10^5
BPA エポキシ樹脂 ⁶²⁾	104.5	0.6×10^5

図-25 T_g に及ぼす分子量と K 値の影響 (51 式) 図-26 アクリル／メラミン樹脂硬化塗膜の T_g に及ぼすアクリルオリゴマー分子量, 焼付温度の影響 図-27 アクリロニトリル／メチルメタクリレート系の n_{aa} , n_{bb} , $n_{ab} + n_{ba}$ 量の計算値

アクリレート, メタクリレートの側鎖の分子量の T_g への影響も図-24 から読みとることができよう。しかし, 同じ分子量でもその構造によって T_g に大きく影響する。表-3 には, t-ブチル, sec-ブチル, n-ブチル基を置換基として持つポリマーの T_g を示した³⁾。またバルキーな側鎖を持つものほど T_g が高い。たとえばポリスチレン, ポリ- α -メチルスチレン, ポリ- α -ビニルナフタレンを比較すると, T_g は各々 100, 115, 135°C である。

置換基に極性基を持つものは凝集エネルギーが高くな

り、 T_g が増大する。たとえばポリエチレン ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)、ポリ塩化ビニル ($-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$)、ポリビニルアルコール ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$)、ポリアクリロニトリル ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$) の T_g は各々、 -125 , 81 , 85 , 104°C である。

6.2 分子量

(1) 非架橋ポリマーの T_g

T_g の分子量依存性については、(51) 式が良く知られている。

$$T_g = T_g^\infty - K/M_n \quad (51)$$

ここで、 T_g^∞ : 分子量無限大のポリマーの T_g , K : 定数, M_n : 分子量である。 M_n は重合度 x と置かえても同じ関係が成り立つ。いくつかの例を表-4^{56~62)}に示す。

Bueche²²⁾は、(51) 式の関係を次のように説明した。単位体積当りの鎖端自由体積は、

$$\text{鎖端自由体積}/\text{cc} = (\theta) (2 \rho N/M) \quad (52)$$

ここで、 θ : 鎖端の自由体積, ρ : 密度, N : アヴォガードロ数である。有限分子量のポリマーが T_g^∞ のポリマーと同じ自由体積になるためには、末端基寄与分だけ冷却する必要がある。従って、

$$(\theta) (2 \rho N/M) = \alpha (T_g^\infty - T_g) \quad (53)$$

この式より、

$$T_g = T_g^\infty - (2 \rho N \theta / \alpha) (1/M) \quad (54)$$

が得られる。これは (51) 式と同形である。ここで α : 熱膨張に関する定数である。 α は多くの場合 $4.8 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ が知られており、これを用いて求めたポリスチレンの $\theta = 80 \text{ \AA}^3$ である。

表-4からもわかるように、(51) 式の K の値は $K = 0.5 \sim 3 \times 10^5$ 程度である。これを図-25 に示す。我々が通常、塗料に用いるアクリル樹脂では $K = 0.5 \sim 1.0 \times 10^5$ 程度と考えられる。 $K < 1.0 \times 10^5$ では $M_n < 5000$ で急激な T_g の変化が生じる。この領域はハイソリッド型塗料用アクリルオリゴマーの領域であり、わずかな分子量の変化で塗膜物性が変化することが予想される。

さて、(51) 式は多くの系で成立することが認められているが、(51) 式以外の考え方も多く提案されている。Ueberreiter と Kanig^{63,64)} は、次式を提案している。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_g^\infty} + \frac{H}{x} \quad (55)$$

ここで H : 定数である。また、Fox と Loshaek^{51,63)} は、より一般性のある次式を提案している。

$$T_g = T_g^\infty \frac{x-A}{x+B} \quad (56)$$

この式は、次の2通りに書き換えられる。

$$\begin{aligned} T_g &= T_g^\infty \left(1 - \frac{A+B}{x+B} \right) \\ &= T_g^\infty - T_g^\infty \frac{A+B}{1+(B/x)x} \cdot \frac{1}{x} \end{aligned} \quad (57)$$

$$\begin{aligned} T_g &= T_g^\infty \left(1 + \frac{A+B}{x-A} \right) \\ &= \frac{1}{T_g^\infty} + \frac{1}{T_g^\infty} \cdot \frac{A+B}{1+(A/x)x} \cdot \frac{1}{x} \end{aligned} \quad (58)$$

A , B は本質的に体積、熱膨張に関わる定数である。 x が十分に大きいと、(57), (58) 式は、(51), (55) 式になる。

Danusso ら⁶³⁾は、環状化合物や、 $\text{HOCH}_2-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{OH}$ のように末端に特定の官能基を持たせた化合物の場合には、分子量低下により T_g が上昇することを示している。

(2) 架橋ポリマーの T_g

硬化膜の T_g に及ぼす分子量の影響はどうであろうか。スルホン酸触媒下でのアクリルオリゴマー/低核体アルキル化メラミン樹脂の反応は、一定の $-\text{OR}/-\text{OH}$ モル比、一定の焼付温度では定量的に生じることが知られている⁶⁵⁾。こうした系で、中道^{66~67)}は、硬化膜の T_g の分子量依存性を求めた。図-26 に示すように、硬化膜の T_g は出発オリゴマーの T_g をよく反映し、分子量の低下とともに低下し (51) 式に従うことが認められた。

6.3 共重合

(1) 自由体積による考え方

2成分系の共重合物の T_g は、ホモポリマー 1, 2 の T_g を各々 T_{g1} , T_{g2} とし、重量因子として各々の重量濃度 C_1 , C_2 , 定数 A_1 , A_2 とすると、次のように考えられよう³⁾。

$$A_1 C_1 (T_g - T_{g1}) + A_2 C_2 (T_g - T_{g2}) = 0 \quad (59)$$

A_1 , A_2 の物理的な意味は明瞭ではないがここで、もし、 $A_2/A_1 = k$ とすると

$$T_g = \frac{T_{g1} + (k T_{g2} - T_{g1}) C_2}{1 - (1 - k) C_2} \quad (60)$$

が得られる。これが Gordon-Taylor 式⁶⁸⁾である。

また、もし $T_{g2} A_2 / T_{g1} A_1 = R$ とすると

$$T_g^{-1} = (C_1 + R C_2)^{-1} [(C_1 / T_{g1}) + (R C_2 / T_{g2})] \quad (61)$$

図-28 アクリロニトリル/メチルメタクリレート共重合体の組成比と T_g 。実線は予測値、丸印は実測値

が得られ、これは Mandelkern ら⁶⁹⁾によって提案された式である。さらに $R=1$ とすると

$$T_g^{-1} = (C_1/T_{g1}) + (C_2/T_{g2}) \quad (62)$$

として良く知られる Fox 式⁷⁰⁾が得られる。

Kelly と Bueche²⁷⁾はポリマー/希釈剤系の T_g を自由体積の考え方から検討し、それを共重合系にも適用した。純ポリマー T_{g1} の自由体積分率 f は、

$$f = 0.025 + \alpha_f (T - T_{g1}) \quad (63)$$

ここで $0.025 = fg$ である。 T_{g1} 、 T_{g2} 混合系の自由体積分率は、

$$f = 0.025 + \alpha_1 (T - T_{g1}) \phi_{P1} + \alpha_2 (T - T_{g2}) \phi_{P2} \quad (64)$$

ここで、 α_1 、 α_2 ：ポリマー 1、2 の T_g 以上での体積膨張係数、 ϕ_{P1} 、 ϕ_{P2} ：ポリマー 1、2 の体積分率である。 T_g では $f=0.025$ 、 $T=T_g$ だから、(64) 式を書き直して、

$$T_g = \frac{\alpha_1 \phi_{P1} T_{g1} + \alpha_2 (1 - \phi_{P1}) T_{g2}}{\alpha_1 \phi_{P1} + \alpha_2 (1 - \phi_{P1})} \quad (65)$$

ここで、 $(1 - \phi_{P1}) = \phi_{P2}$ である。 $K' = (\alpha_2 - \alpha_{g2}) / (\alpha_1 - \alpha_{g1}) = \Delta \alpha_2 / \Delta \alpha_1$ とすると

$$T_g = \frac{T_{g1} + (K' T_{g2} - T_{g1}) \phi_{P2}}{1 + (K' - 1) \phi_{P2}} \quad (66)$$

を得る。ここで、 α_{g1} 、 α_{g2} ：ポリマー 1、2 の T_g 以下の体積膨張係数である。(66) 式は、(60) 式の Gordon-Taylor 式と同形であるが、重量濃度が体積濃度にかわっていること、 $k (=A_2/A_1)$ という規定できない定数のかわりに、自由体積の熱膨張係数の比である

K' を用いていることからより理論的な理解が可能である。

(2) 結合の回転のしやすさによる考え方

DiMarzio と Gibbs⁷¹⁾はポリマー結合の回転のしやすさという観点から共重合体の T_g を求める式を誘導した。平均剛直性エネルギー (average stiffness energy) という仮定をたて、

$$\varepsilon = B_A \varepsilon_A + B_B \varepsilon_B \quad (67)$$

ここで、 B_A 、 B_B ：共重合体中の A、B の回転可能な結合の分率、 ε_A 、 ε_B ：それに対応する剛直性エネルギーである。熱力学的ガラス転移ではエントロピーはゼロであるので、ホモポリマーと共重合体について

$$S(\varepsilon_A/kT_{gA}) = S(\varepsilon_B/kT_{gB}) \\ = S(B_A \varepsilon_A + B_B \varepsilon_B)/kT_g = 0 \quad (68)$$

エントロピーは温度に依存するので、(68) 式は (69) 式に書きかえられるだろう。

$$\varepsilon_A/kT_{gA} = \varepsilon_B/kT_{gB} = (B_A \varepsilon_A + B_B \varepsilon_B)/kT_g \quad (69)$$

この式から ε_A 、 ε_B を除き、回転可能な結合分率 n_A' 、 n_B' を用いると、

$$n_A' (T_g - T_{gA}) + n_B' (T_g - T_{gB}) = 0 \quad (70)$$

が得られる。 n_A' 、 n_B' のかわりに重量分率 M_A 、 M_B を用いると、

$$M_A \left(\frac{\beta_A}{W_A} \right) (T_g - T_{gA}) + M_B \left(\frac{\beta_B}{W_B} \right) (T_g - T_{gB}) = 0 \quad (71)$$

ここで、 β_A 、 β_B ：くり返し単位中のフレキシブルな結合数、 W_A 、 W_B ：くり返し単位の分子量である。この式は (59) 式と同形で、すなわち、式の概念は全く異なるが Gordon-Taylor 式あるいは Mandelkern らの式と同形である。このように共重合体の T_g の計算には自由体積による考え方と、結合の回転のしやすさによる考え方があるが、この Gibbs-DiMarzio 式も広い範囲で成立することが知られている。

さて、Barton⁷²⁾は付加重合する共重合体中の A、B が同数の回転可能な結合をもつ系を検討した。(70) 式は、(72) 式のように書きかえられる。

$$T_g = n_A' T_{gA} + n_B' T_{gB} \quad (72)$$

ここで、A、B の結合種として、A-A、A-B、B-B、B-A の 4 通りを考えなければならない。また A-B、B-A は意味的には同じであるため $n_{AB}' = n_{BA}'$ である。従って、

$$Tg = n_{AA}' T_{AA} + n_{BB}' T_{BB} + (n_{AB}' + n_{BA}') T_{AB} \quad (73)$$

あるいは,

$$Tg - n_{AA}' T_{AA} - n_{BB}' T_{BB} = (n_{AB}' + n_{BA}') T_{AB} \quad (74)$$

ここで $T_{AA} = Tg_A$, $T_{BB} = Tg_B$ と考えられる。そこで実測 Tg を用い, (74) 式左辺と $(n_{AB}' + n_{BA}')$ をプロットすれば直線関係が得られ O 切片より T_{AB} が求められる。ここで n_{AA}' , n_{BB}' は A , B の濃度比 $X = [A]/[B]$, および反応性比 γ_A , γ_B より求めることができる。図-27 にはこうして求めたアクリロニトリル/メチルメタクリレート比を変えた場合の n_{AA} , n_{BB} , $(n_{AB} + n_{BA})$ 組成比を, 図-28 には, (73) 式より推定した Tg と実測値を示す。彼はビニリデンクロライド/メチルアクリレート, スチレン/ブチルアクリレート, スチレン/アクリル酸など他の系についても検証し, 良好な実験値と予測値の一致をみている。

Guillot と Emelie⁷³⁾ は同様にポリマーの重合過程の転化率変化に伴うポリマー組成の変化を計算して, その Tg の変化を求めている。

引用文献

- 47) A. F. Lewis : SPE Transactions, p-201 (July 1963)
- 48) T. Imai : *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 575 (1967)
- 49) 今井丈夫, 大川敏夫 : 色材, **39**, 383 (1965)
- 50) 柴山恭一 : 高分子化学, **19**, 219 (1962)
- 51) T. G. Fox, S. Loshaek : *J. Polym. Sci.*, **15**, 371 (1955)
- 52) G. Wisanrakkit, J. K. Gillham : *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2885 (1990)
- 53) 中道敏彦 : 色材 : **57** [12], 643 (1984)
- 54) L. E. Nielsen : *J. Macromol. Sci., -Rev. Macromol. Chem.*, **C3** [1], 69 (1969)
- 55) 柴山恭一 : 高分子化学, **18**, 183 (1961)
- 56) L. E. Nielsen (小野木重治訳) : 高分子と複合材料の力学的性質, p-15 (1976) 化学同人
- 57) R. B. Beevers, E. F. T. White : *Trans Faraday Soc.*, **56**, 774 (1960)
- 58) E. V. Thompson : *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **4**, 199 (1966)
- 59) R. B. Beevers : *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 5257 (1964)
- 60) G. Pezzin, F. Zillo-Grandi, P. Sanmatini : *Eur. Polym. J.*, **6**, 1053 (1970)
- 61) J. M. G. Cowie, P. M. Toporowski : *Eur. Polym. J.*, **4**, 621 (1968)
- 62) J. V. Aleman : *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **18**, 2561 (1980)
- 63) F. Danusso, M. Levi, G. Gianotti, S. Turri : *Polymer*, **34** [17], 3687 (1993)
- 64) K. Ueberreiter, G. Kanig : *J. Colloid Sci.*, **7**, 569 (1952)
- 65) 中道敏彦, 桜井文雄, 大江収 : 色材, **58** [9], 522 (1985)
- 66) 中道敏彦 : 色材, **57** [12], 643 (1984)
- 67) 中道敏彦, 柴藤岸夫 : 色材, **59** [10], 592 (1986)
- 68) M. Gordon, J. S. Taylor : *J. Appl. Chem.*, **2**, 493 (1952)
- 69) L. Mandelkern, G. M. Martin, F. A. Quinn : *J. Res. NBS*, **58**, 137 (1957)
- 70) T. G. Fox : *Bull. Am. Phys. Soc.* **1**, 123 (1956)
- 71) E. A. DiMarzio, J. H. Gibbs : *J. Polym. Sci.*, **A-1**, 1417 (1963)
- 72) J. M. Barton : *J. Polym. Sci.*, **Part C**, No. 30, 573 (1970)
- 73) J. Guillot, B. Emelie : *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 117 (1991)