

ポリウレタン網目の低温緩和

古川睦久*・馬場恒明**・横山哲夫*

A Study on Low Temperature Relaxations of Polyurethane Networks

by

Mutsuhisa FURUKAWA

(Materials Science and Engineering)

Koumei BABA

(Graduate Student of Materials Science and Engineering)

and Tetsuo YOKOYAMA

(Materials Science and Engineering)

The low temperature relaxations of amorphous polyurethane networks were investigated by measuring their dynamic mechanical properties over temperature range of -150°C to 20°C . Two series of crosslinked polyurethanes were prepared by prepolymer technique. In one series, prepolymers based on poly(oxypropylene) glycol (PPG) and 2,4-tolylene diisocyanate (TDI) were crosslinked with *p*-xylylene glycol (XG), 1,4-butanediol (BD), trimethylol propane (TMP), or 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline) (MOCA). In the other, prepolymers based on PPG and hexamethylene diisocyanate (HMDI) were crosslinked with XG, BD, or TMP.

Three relaxations (α , β , γ -relaxation) were observed for all samples. The α relaxation is associated with micro-Brownian motion of polymer backbones. The γ relaxation ($-110^{\circ}\text{C}\sim-150^{\circ}\text{C}$) is associated with local motion of polymer backbones and with a rotation of the methyl side groups of PPG. The γ relaxation of TMP-cured polyurethanes includes a rotation of the ethyl side groups of TMP.

The β relaxation is associated with the motion of crosslinking site. The structure of crosslinking site and crosslinking density influence temperature and peak intensity of β relaxation. The relaxation temperatures are as follows: -TDI-XG -68°C ; -TDI-BD -90°C ; -TDI-TMP -70°C ; -TDI-MOCA -70°C ; -HMDI-XG -78°C ; -HMDI-BD -80°C ; -HMDI-TMP -75°C .

The temperature and peak intensity of these relaxations were discussed in connection with the results of swelling measurement.

昭和53年11月18日受理

* 材料工学科

** 大学院工学研究科材料工学専攻

1. 緒言

多くのポリマーが主転移であるガラス転移の他に副次的転移を示すことはよく知られている¹⁾。線状ポリマーについては多くの研究が報告され、ポリマーの複雑な分子形態と低温緩和の関係が論じられている。たとえば、結晶性高分子であるポリエチレン²⁾やポリエステル³⁾やポリウレタン^{4, 5)}において化学構造と分子運動の緩和機構との関係について調べられ、結晶中の非晶域の局所運動、結晶中の欠陥に基づく運動、結晶と無定形の間領域に由来する運動などが明らかにされている。また、無定形高分子ではアタクチックポリスチレンにおいて主分散の他に、30°C から 40°C に主鎖のクラックシャフト回転に基づく運動、-235°C に側鎖フェニル基の回転に基づく運動が見い出されている⁶⁾。ポリメタクリル酸エステルにおいても側鎖全体の運動によるものや、さらに局所的な運動による緩和が見い出されている⁷⁾。

しかしながら、架橋ポリマーの低温緩和については、余り多く報告されていず、エポキシ⁸⁾やスチレン架橋ポリエステル^{9, 10, 11)}、ポリピロメリットイミド¹²⁾、ポリウレタン¹³⁾、について見られるのみである。アミン架橋エポキシについて、Mccrum ら⁸⁾は -60°C の分散が架橋の進行とともに少し高温側へシフトし、強度が増すと報告している。スチレン架橋ポリエステルについては、-100°C、-130°C~-150°C の分散がポリマーの構造と吸着水分とに関係のあることが、ポリピロメリットイミドにおいて、-60°C の分散が架橋により高温側へシフトすることが報告されている。

架橋ポリウレタンについては、Wishmannら¹³⁾がトーションペンドラムを用いて測定した結果の報告が唯一であり、-140°C 付近の転移は架橋構造と直接関係があり、転移温度は架橋構造により異なること、およびその強度は架橋点濃度に比例することを報告している。しかし、架橋剤・ジイソシアナート・基材ポリマーグリコールの影響などについての検討は詳細になされていない。

本研究では、種々の架橋剤、ジイソシアナートを用いポリオキシプロピレングリコールを基材とする無定形ポリウレタン網目を合成し、動的粘弾性を測定することにより架橋点構造、網目鎖の構造と低温での緩和現象との関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

2.1 ポリウレタンゴムの合成

2.1.1 合成原料

ポリマーグリコールとしてポリオキシプロピレング

リコール (PPG) を用いた。110°C で減圧下で乾燥空気を 8~10 時間吹き込むことにより乾燥を行なった。数平均分子量をクナウエル社製蒸気圧平衡浸透圧計 (V. P. O) により測定した。

ジイソシアナートには 2, 4-トリレンジイソシアナート (TDI)、ヘキサメチレンジイソシアナート (HMDI) を用いた。TDI、HMDI は蒸留により精製し、アミン当量法により純粋であることを確認して反応に使用した。

架橋剤 (鎖延長剤) には、トリメチロールプロパン (TMP)、1, 4-ブタンジオール (BD)、*o*-キシリレングリコール (XG)、4, 4'-メチレンビス(2-クロロアニリン) (MOCA) を用いた。TMP、BD は蒸留により、XG は水で、MOCA はメタノール-水混合溶媒で再結晶し精製した。

2.1.2 ポリウレタンの合成

ポリウレタン網目の合成はプレポリマー法により行なった。適当量の PPG とジイソシアナートを所定の配合比 $K = [\text{NCOモル}] / [\text{OHモル}]$ となるようにセパラブルフラスコに秤取した後、窒素雰囲気下 80°C で加熱、かきまぜた。適当な時間間隔で未反応イソシアナート基濃度をアミン当量法で追跡し、所定の反応率に達したならば、架橋剤を配合比 $M = [\text{架橋剤のモル数}] / [\text{プレポリマー中の残存イソシアナートのモル数}]$ で添加した。強くかきまぜて反応させ、得られる粘濁な反応混合物は、シリコンワニスを焼きつけた鋳型に流し込み、120°C 窒素雰囲気中で 35~40 時間加熱し架橋反応を行なわせた。

2.2 ポリウレタンゴムの物性

2.2.1 ゲル分率と膨潤度¹⁴⁾

ゲル分率と膨潤度は次の方法により測定した。溶媒にはベンゼン、DMA を用いた。試料片約 0.3~0.5 g を精秤後、多量の溶媒中に浸漬した。膨潤試料の重さは、試料表面をろ紙で軽くふき密封容器に入れて測定した。膨潤平衡に達するまで 10 日から 15 日要する。

2.2.2 密度¹⁴⁾

密度は既報¹⁴⁾の方法に従い、試料片 (約 0.3~0.5 g) の空気中と水中での重量を精秤することにより求めた。

2.2.3 動的粘弾性

動的粘弾性は東洋ボールドウイン製 DDV-III 型を用いて 110 Hz、-140°C~20°C の温度範囲で測定した。

試料片の大きさは、長さ30~15mm, 幅5mm, 厚さ1.8~1.5mm程度であり, 昇温速度はおおよそ2°C/minで2°Cおきに測定した。

3. 結 果

3.1 ポリウレタンの構造

試料としたポリウレタンの構造を, ゲル分率(ベンゼン, DMA, 30°C)と密度の測定結果とともに表1に示す。ゲル分率は二, 三の例を除いて全て95%以上であることと, DMAにも不溶であることより, 合成

したポリウレタンが網目を形成していると考えられる。表1に示した各極性基濃度は化学量論より算出した値を示す。架橋点の構造は表1に示す様に配合比K, Mおよび架橋剤により異なる。すなわち, ジオールを用いると図1に示すアロファネート架橋が, トリオールを用いると主にウレタン架橋が, ジアミンを用いるとビウレット架橋が生じる。配合比K, Mによりトリオール, ジアミンの場合アロファネート架橋が生じる場合がある。

Table 1 The Structural Parameters of Polyurethanes

No.	PPG \overline{M}_n	Diiso- cyanate	Curing agent	K	M	[Urethane] (mol/l)	[Allophanate] (mol/l)	[Urea] (mol/l)	[Biuret] (mol/l)	Gel fraction (%) benzene DMA	Density (g/cm ³)	
1	1895	HMDI	XG	2.03	0.334	1.236	0.152	—	—	84.9	—	1.033
2	1895	HMDI	BD	1.93	0.374	1.367	0.220	—	—	83.4	—	1.040
3	1895	HMDI	TMP	2.05	0.334	1.829	0	—	—	90.5	—	1.032
4	1809	TDI	XG	2.03	0.322	1.258	0.356	—	—	94.0	—	1.047
5	1809	TDI	BD	2.14	0.318	1.199	0.379	—	—	93.1	—	1.063
6	1895	TDI	TMP	2.02	0.323	1.815	0.031	—	—	97.0	—	1.067
7	1760	TDI	TMP	2.03	0.354	1.939	0.015	—	—	97.7	97.5	1.070
8	1066	TDI	TMP	1.98	0.332	2.682	0.122	—	—	98.4	98.4	1.103
9	898	TDI	TMP	2.08	0.329	3.488	0	—	—	99.3	99.5	1.123
10	419	TDI	TMP	2.01	0.333	5.076	0.285	—	—	100	100	1.195
11	1066	TDI	MOCA	1.99	0.112	0.755	0.753	0	0.367	99.5	95.3	1.113
12	997	TDI	MOCA	2.00	0.207	1.280	0.269	0	0.643	99.7	—	1.128
13	898	TDI	MOCA	1.99	0.334	1.605	0	0.678	0.452	99.8	96.0	1.150
14	997	TDI	MOCA	2.01	0.389	1.486	0	0.831	0.332	99.0	—	1.155
15	997	TDI	MOCA	1.99	0.420	1.485	0	1.002	0.235	99.6	0	1.163
16	1066	TDI	MOCA	2.02	0.334	1.412	0	0.609	0.416	98.0	72.2	1.138

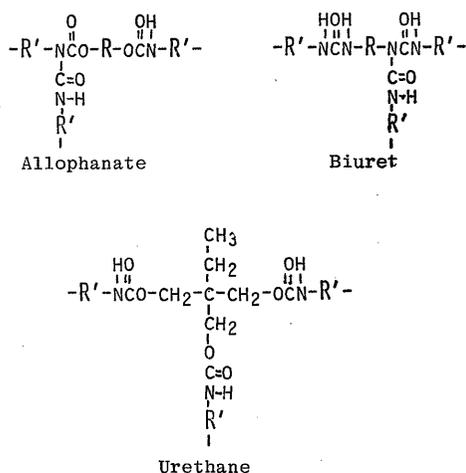


Fig. 1 Structures of Crosslinking Site.

3.2 ポリウレタン網目の動的粘弾性

3.2.1 PPG-HMDI系網目

図2にPPG-2000 ($\overline{M}_n=1895$)-HMDI系ポリウレタンの貯蔵弾性率(E'), 損失弾性率(E'')の温度依存性を示す。分散ピークを高温側より α , β , γ 分散と呼ぶ。主分散である α 分散のピーク温度(T_{max})は-40°Cから-48°Cに観察され, 架橋剤にはほとんど依存しない。-74°Cから-80°Cにかけて観察される β 分散の T_{max} は架橋剤にはわずかにしか依存しないが, その強度は依存する。 γ 分散が-100°Cより低温側で観察される。

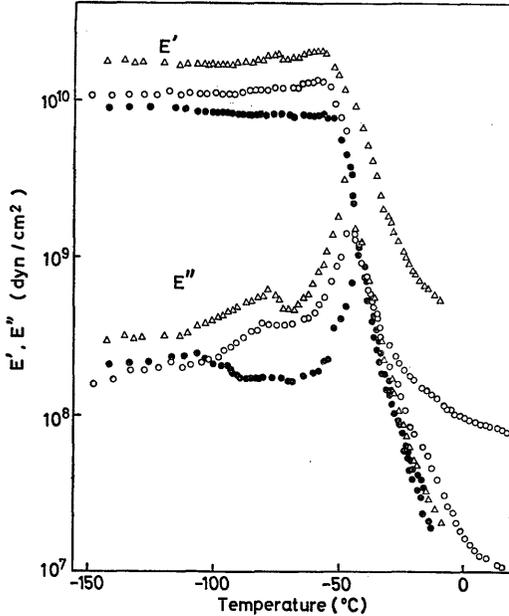


Fig. 2 Temperature Dependence of Dynamic Modulus of PPG-HMDI-XG; -BD; -TMP.

△: -XG (Sample No.1, $K=2.03$, $M=0.334$)
 ○: -BD (Sample No.2, $K=1.93$, $M=0.374$)
 ●: -TMP (Sample No.3, $K=2.05$, $M=0.334$)

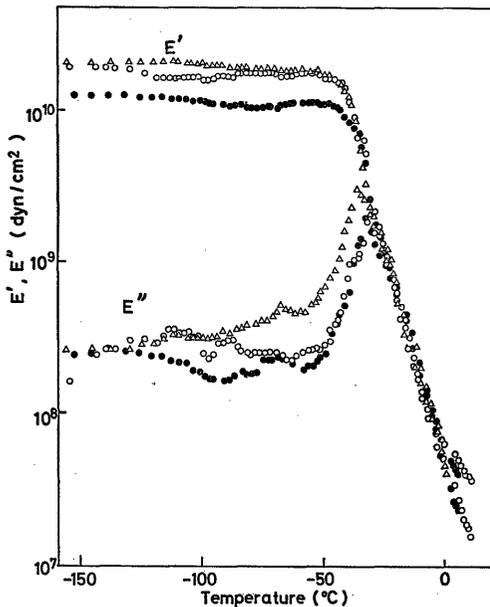


Fig. 3 Temperature Dependence of Dynamic Modulus of PPG-TDI-XG; -BD; -TMP.

△: -XG (Sample No.4, $K=2.03$, $M=0.322$)
 ○: -BD (Sample No.5, $K=2.14$, $M=0.318$)
 ●: -TMP (Sample No.6, $K=2.02$, $M=0.323$)

3.2.2 PPG-TDI系網目

図3に、PPG-2000 ($\bar{M}_n=1895, 1809$)-TDI系ポリウレタン網目の E' 、 E'' の温度依存性を示す。 α 分散のピーク温度 T_{max} は -32°C から -37°C に観察され、HMDI系と同様に架橋剤にはほとんど依存しない。 β 分散の T_{max} はBDで -90°C 、XGで -68°C 、TMPで -70°C 付近に観察され、著しく架橋剤の構造に依存し、HMDI系網目とは異なる様子を示している。 γ 分散としてBDとXGでは -110°C から -120°C に小さなピークをもつ分散が、TMPでは -150°C から -110°C にわたる温度域の広い分散が観察される。

PPG-TDI-TMP系ポリウレタン網目において、配合比 $K=2$ 、 $M=0.33$ としPPGの分子量を1760、1066、898、419と変化させ、架橋点間の分子量を変えることにより架橋密度を変化させた。 α 分散の E'' の T_{max} は -33°C 、 -8.0°C 、 -1.0°C 、 65°C と著しく変化している。このことは、 α 分散が架橋点間の分子鎖長および極性基濃度に著しく影響されることを示している。

β 分散領域の損失正接 $\tan\delta$ の温度分散を図4に示す。分子量の増加に伴い、分散強度は減少し、その T_{max} も減少している。ただし、分子量419の系では分散は広い温度範囲に渡って生じ、分散強度は分子量1066と同等である。

γ 分散領域の $\tan\delta$ の温度分散を図5に示す。分子量の増加、すなわちポリエーテル鎖長が長くなる程その強度を増加し、 T_{max} を減少させる傾向を示している。

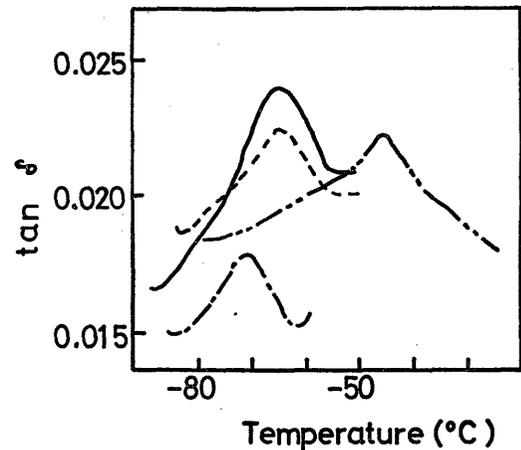


Fig. 4 Temperature Dependence of $\tan\delta$ in β -Relaxation for PPG-TDI-TMP.

----- Sample No.7 (PPG $\bar{M}_n=1760$)
 - - - - - Sample No.8 (PPG $\bar{M}_n=1066$)
 _____ Sample No.9 (PPG $\bar{M}_n=898$)
 - - - - - Sample No.10 (PPG $\bar{M}_n=419$)

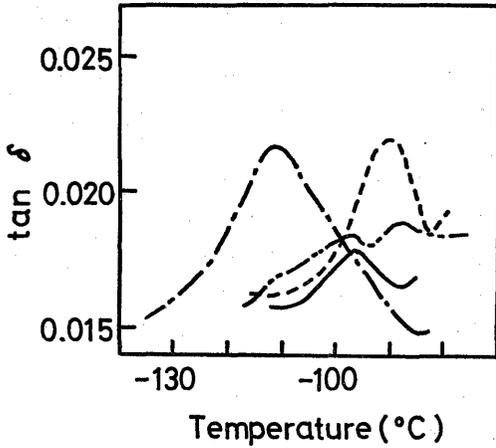


Fig. 5 Temperature Dependence of $\tan\delta$ in γ -Relaxation for PPG-TDI-TMP. Symbols are the same as those used in Fig. 4.

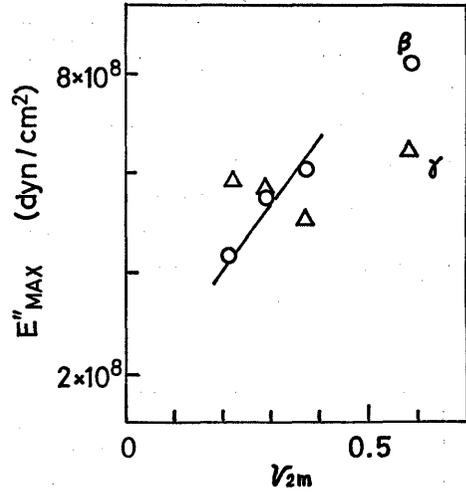


Fig. 7 Relationships between Loss Modulus (E''_{max}) and v_{2m} for PPG-TDI-TMP (30°C, Benzene).
○ β -Relaxation, Δ γ -Relaxation

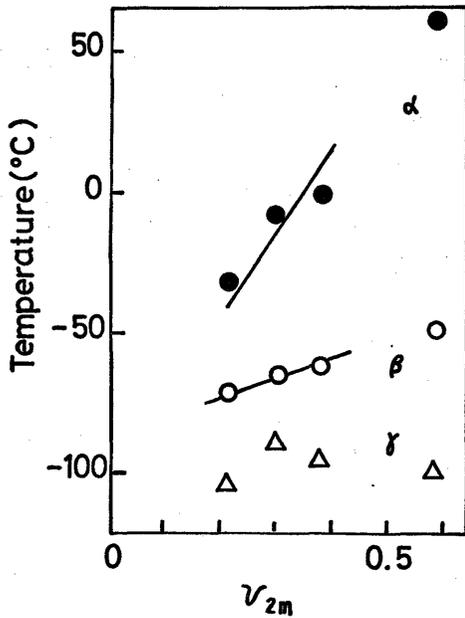


Fig. 6 Relationships between Relaxation Temperature and Polymer Fraction v_{2m} for PPG-TDI-TMP (30°C, Benzene).
● α -Relaxation, ○ β -Relaxation, Δ γ -Relaxation

図6に溶媒にベンゼンを用い 30°C で求めた平衡膨潤度から決定されるポリマーの体積分率 v_{2m} と E'' の各分散の T_{max} の関係を示す。 α , β 分散の T_{max} は非常に良い直線関係を示し、 v_{2m} に正の依存性を示している。また γ 分散の T_{max} の v_{2m} への依存性はないかあるいはあったとしてもわずかである。図7に

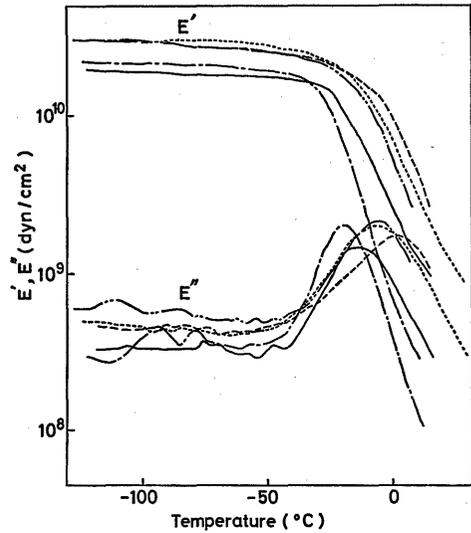


Fig. 8 Temperature Dependence of Dynamic Modulus of PPG-TDI-MOCA.
----- M=0.11 (Sample No.11),
----- M=0.21 (Sample No.12)
----- M=0.33 (Sample No.13),
----- M=0.39 (Sample No.14)
----- M=0.42 (Sample No.15)

v_{2m} と損失弾性率 E'' との関係をも、 β , γ 分散について示す。 β 分散の E'' は v_{2m} に比例していることを示しているが、 γ 分散にはほとんど依存性は見られない。

PPG-TDI-MOCA 系ポリウレタン網目では PPG-1000 ($\bar{M}_n=997$) を用い、配合比 K を 2.0 と

一定に保ち、配合比Mを0.11から0.42まで変化させることにより架橋密度、架橋点構造および網目鎖構造を変化させた。すなわちM=0.11および0.21では架橋点構造にビウレット架橋の他にアロファネート架橋が導入される。また配合比Mの増加とともに網目鎖中のユレアセグメントが増加する。

図8にE', E''の温度依存性を示す。 α 分散のE''の T_{max} は、M比の増加とともに上昇し、分散の幅は広くなりE'の転移域の傾きは減少している。

図9に-75°C付近に観察される β 分散の $\tan \delta$ -温

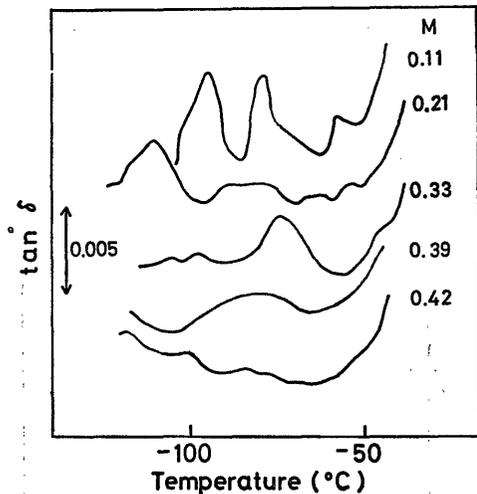


Fig. 9 Temperature Dependence of $\tan \delta$ in β -Relaxation Regions for PPG-TDI-MOCA.

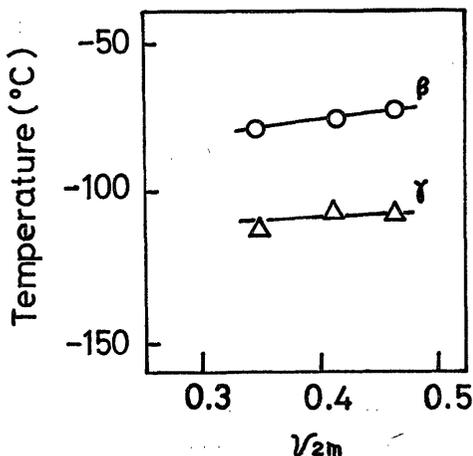


Fig. 10 Relationships between Relaxation temperature and v_{2m} for PPG-TDA-MOCA. (30°C, Benzene).

○ β -Relaxation, Δ γ -Relaxation

度関係を、図10に各分散のピーク温度と膨潤ゲル中のポリマーの体積分率 v_{2m} との関係を示す。M=0.33の試料で観察される-75°C付近の β 分散の分散強度はM比の増加とともに減少し、DMAに可溶なM=0.42の試料では β 分散は消失している。またM=0.11の試料では-79°C(β I分散)と-95°C(β II分散)に二つの分散が観察される。M=0.21では-90°Cから-75°Cにかけて幅広い分散が見られるが、この分散は11Hzでの測定により-80°C(β I分散)と-100°C(β II分散)の2つの分散に分離する。

4. 考 察

4.1 α -分散

主鎖セグメントのミクロブラウン運動に起因する α 分散は、ポリマーグリコールを一定にするとHMDI系とTDI系とでは図2, 3に示したように約10°Cの差が観察される。この差は主鎖にベンゼン環を含むことにより主鎖の回転性が悪くなったためと考える。

HMDI系-XG, -BDではゴム状弾性率が数倍高くなっている。これはXGではベンゼン環を含むこと、およびBDでは主鎖の配列のし易さのため強い水素結合が生成したことによると考える。

PPG-TDI-TMP系に見られる基材ポリオールの鎖長の変化による α 分散の温度の移動は、架橋点濃度の増加と、ウレタン基濃度の増加による極性基間の水素結合の増加がミクロブラウン運動を強く束縛しているためである。この結果はウレタン基濃度と T_g の関係についてのT. L. Smithら¹⁵⁾や山口ら¹⁶⁾の結果と一致している。

図8に示したPPG-TDI-MOCA系ではM比の増加すなわち尿素基およびベンゼン環の増加による主鎖の剛直性の増加のため、 α 分散の T_{max} が上昇したと考えられる。架橋密度の影響は、M=0.42のDMA可溶の試料の α 分散の T_{max} も同一列にあることより、ほとんどないと考えられる。分散の幅広さ(E'の転移域の幅広さ)がM比の増大によって増加することは、ユレアセグメントの生成および尿素基、ビウレット基などのNHが種々の極性基と水素結合を生成し、ミクロブラウン運動のし易さに異なった影響を与え、ミクロ協同現象としての α 分散をブロードにしたためと考える。

4.2 γ -分散

-100°Cから-150°Cの間に観察される γ 分散について線状ポリウレタンにおいて梶山ら⁵⁾は、-150°C付近の緩和をHMDIに属するメチレン連鎖の動き

に、 -140°C の緩和をジオール部分の酸素を含むメチレン連鎖に、 -120°C の緩和を水素結合していないエステル基を含むメチレン連鎖の動きに帰属している。しかしながら、本研究で用いた架橋ポリウレタンの τ 分散は非常に温度範囲が広くブロードである。このことはガラス状態でセグメントが種々の環境にある構造を取っていることを示唆している。図2に見られるように HMDI 系では、TMP 架橋物が -108°C に分散ピークを持ち、XG、BD架橋物の分散は弱い。また図3に見られようにTDI系ではTMP架橋物は -108°C 付近にショルダーをもち -140°C 付近にピークがあるブロードな分散を示している。これらのことより -110°C 付近に見られるTMP架橋物の分散は側鎖 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ の運動に起因すると考えられる。

また図5に示したようにPPGの分子量の増加に伴う $\tan \delta$ の強度増加は、この分散がPPG鎖のセグメントの局所運動によることを示している。極性基の増加に伴う分散温度の上昇は、エーテル結合とNH基の水素結合による束縛によるためと考える。しかしながらこの τ 分散の機構はAllen¹⁷⁾によるポリ(プロピレンオキサイド)の中性子散乱実験からの、凍結された主鎖に対するメチル側鎖基の回転が -101°C に生じているという報告からすると、ポリエーテルセグメントの局所運動および側鎖メチル基の回転に帰属できる。

以上のことより、TMP系架橋物の τ 分散は、TMP残基のエチル側鎖およびPPGのメチル側鎖の回転に起因していると考えられる。

4.3 β -分散

-50°C から -100°C の間に見られる β 分散は架橋剤に著しく影響されている。

TMP架橋物について、図6、7に示す如く架橋点密度に依存する v_{2m} と T_{max} および $E''_{max}(\beta)$ とが直線関係があることより、 β 分散はTMP架橋構造近傍の動きに起因していると考えられる。架橋点密度の上昇にともなう分散温度の上昇は、架橋点間分子量が短くなることおよび極性基濃度の上昇による水素結合の増加により動きが抑えられたためであろう。分子量419の試料で分散は広い温度範囲に渡って生じている。これは架橋点間隔が小さい上、極性基濃度が高いため架橋点ウレタン基のNHが、C=OやO-C基との間に水素結合を生成し、種々の環境を生じるためと考える。

MOCA架橋物について、図9、10に示したように架橋点密度と密接な関係がある配合比Mと v_{2m} に依存すること、また未架橋物(M=0.42)には観察されな

いことより β 分散は架橋点近傍の運動に基づくと考えられる。M比を最適な架橋点構造をつくるM=0.33からM=0.39に変化すると、分散がブロードになることは鎖延長反応のためユレアセグメントが生じ、ビウレット架橋点は減少し架橋点の環境が多様になるためであろう。M=0.21および0.11では尿素基に対して架橋に使用できるイソシアナート基が過剰となり、ビウレット架橋の他にアロファネート架橋が生成する。アロファネート架橋をもつTDI-BD架橋物において -90°C に β 分散が見られた結果と考え併せると、 β I分散はビウレット架橋近傍の、 β II分散はアロファネート架橋近傍の緩和に起因すると考える。

HMDI系およびTDI系BD、XG架橋物において見出される β 分散も架橋点近傍の運動に起因すると考える。HMDI系において架橋剤の構造により分散温度の差が小さいのは、HMDI残基のメチレン連鎖の回転性のため架橋点近傍の立体配座が同じような環境にあるためと考える。TDI系BD、XGでの分散温度の差はTDI、XG残基のベンゼン環によるかさばりの効果を反映していると考えられる。このかさばりの効果はHMDIとTDIのBD架橋物の差にも現われ、TDI-BD架橋物の β 分散温度が低くなったと考える。

以上の結果より、 β 分散は架橋点構造の立体的効果を著しく反映することが明らかになった。しかしながら架橋点近傍の動きを明確にすることが次の課題である。この動きは、①架橋点全体の運動、②架橋点構造の一部分の運動が考えられる。

5. 結 論

無定形極性高分子網目であるポリウレタン網目の動的粘弾性を測定することにより次のことが明確になった。

1) ガラス転移に相当する α 分散の他に -50°C ~ -100°C の間に β 分散、および -100°C ~ -150°C の間に τ 分散が存在する。

2) τ 分散は基材ポリマーグリコールのポリエーテルセグメントの局所運動および側鎖 $-\text{CH}_2$ 基の回転による緩和の他に、TMP架橋では側鎖 $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ 基の運動に起因する。

3) β 分散は架橋点構造を著しく反映し、その分散温度は架橋剤とイソシアナートの構造および架橋点濃度に、分散強度は架橋点濃度に依存した。 β 分散は架橋点近傍の運動に起因する。

さらに詳細にこれらの低温緩和について研究することにより、ポリウレタン網目のキャラクタリゼーションが可能となり、構造と物性との関係が一層明らかに

なるであろう。

最後に、本研究に協力された宮崎和也、外園憲雄君に感謝致します。

文 献

- 1) たとえば成書として角戸，河合，齊藤ら編“高分子の構造と物性”，丸善（1963），和田八三久“高分子の固体物性”培風館（1971）。
- 2) R. A. Weiss, R. W. Lenz and W. J. MacKnight, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1101 (1978).
- 3) M. Ito, M. Kubo, A. Tsuruta and K. Tanaka, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1435 (1978).
- 4) W. H. Jacobs and E. Jenkel, *Makromol. Chem.* **43**, 132 (1961).
- 5) T. Kajiyama and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **2**, 254 (1969).
- 6) R. C. C. Arridge, “Mechanics of Polymers” Oxford, London, 1975, p. 86.
- 7) 文献 1) の中に多くまとめられている。
- 8) N. G. McCrum and E. L. Morris, *Proc. R. Soc. A* **281**, 258 (1964).
- 9) W. D. Cook and O. Delatycki, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1049 (1975).
- 10) W. D. Cook and O. Delatycki, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1953 (1977).
- 11) W. D. Cook and O. Delatycki, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1967 (1977).
- 12) T. Tanaka and K. Shibayama, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 335 (1978).
- 13) K. B. Wishmann and G. W. Brassell, *Polym. Eng. & Sci.*, **13**, 120 (1973).
- 14) M. Furukawa, E. Kawashita, and T. Yokoyama, *Reports of the Faculty of Engineering, Nagasaki University*, **8**, 67 (1977).
- 15) T. L. Smith and A. B. Magnusson, *J. Polym. Sci.*, **42**, 391 (1960).
- 16) 山口，横山，田中，工化，**73**, 1531 (1970).
- 17) G. Allen, *Proc. R. Soc. Lond.*, **A351**, 381 (1976).