

## ポリブチレンサクシネートの動的粘弾性測定による 融解過程の解析

椿原 晋介<sup>1)</sup>・坂本 一成<sup>2)</sup>・安庭 宗久<sup>1)</sup>

(平成 22 年 11 月 30 日受理)

## Dynamic Mechanical Analysis of the Melting Process of Poly(butylene succinate)

Shinsuke TSUBAKIHARA<sup>1)</sup>, Kazunari SAKAMOTO<sup>2)</sup>, and Munehisa YASUNIWA<sup>1)</sup>

(Received November 30, 2010)

### Abstract

A new method of dynamic mechanical analysis (DMA) was developed for polymer materials using a compression clamp mode, and isothermally crystallized poly(butylene succinate) (PBSu) samples and annealed ones were analyzed by the new method. The storage modulus ( $E'$ ) of the sample, which was isothermally crystallized at 90°C for 1 h, increased during heating due to the recrystallization which occurred prior to the melting. On the other hand, the loss tangent ( $\tan\delta$ ) showed two peaks corresponding to the two steps of recrystallization that are responsible for the multiple melting behavior. Annealing of the isothermally crystallized sample at 107°C resulted in the increase of  $E'$  due to the recrystallization. In addition, the change of  $E'$  due to the recrystallization could not be detected during heating of the annealed sample. This result was interpreted by the saturation of the improvement of its thermal-stability by the annealing. The mechanical properties of the sample crystallized isothermally at 30°C for 3 h also improved by the annealing through the recrystallization mechanism.

---

<sup>1)</sup> 福岡大学理学部物理科学科, 〒 814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1

Department of Applied Physics, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka, 814-0180, Japan

<sup>2)</sup> 株式会社サンリッツ, 〒 175-0094 東京都板橋区成増 1-30-13

SANRITZ CORPORATION, 1-30-13 Narimasu, Itabashi-ku, Tokyo, 175-0094, Japan

## 1. はじめに

プラスチック廃棄物が引き起こす環境問題を解決する有望な素材として、微生物の作用によって水と炭酸ガスに分解する生分解性高分子が注目され研究開発と製品化が進められているが、より広範な分野で生分解性高分子の実用化を図るためには、熱的性質や力学特性などの諸物性のさらなる高性能化が求められている。

実用化されている代表的な生分解性高分子の1つであるポリブチレンサクシネート (PBSu) は、化石資源である石油より合成される化学合成系の高分子である。PBSu は脂肪族ポリエステルに属し、ポリエチレンやポリプロピレンといった汎用プラスチックに近い優れた機械的特性を有し、それらより強靱である。一方、その熔融粘度が汎用プラスチックに似ているため、既存の成形機を用いて容易に成形加工が可能である。また、自然界における生分解適応性も生分解性高分子全体の中では優れた部類に属しており、燃焼熱がPEの約半分と小さいことも大きな特長である。そのため、主に農業用マルチフィルム、土木資材、包装資材、ゴミ袋への実用化が進んでいる。

ところで、これらPBSuなどポリエステル系高分子は、結晶化度の低い半結晶性高分子に属しており、生成する結晶の熱的安定性が低いために、示差走査熱量計 (DSC) で熱分析を行うと、昇温中の融解・再結晶化を反映して複雑な多重融解挙動を示す<sup>[1-20]</sup>。著者らは、ポリブチレンテレフタレートやポリブチレンナフタレートについて熱分析とX線測定を行い、それらの高分子でみられる多重融解挙動は、結晶量の増加を伴う再結晶化に起因することを報告している。PBSuの多重融解挙動の場合も同様のメカニズムで起こるものと考えられ、これについては熱分析とX線測定での結果を次に報告する予定である。

PBSuは複雑な多重融解挙動を示すので、昇温中の融解・再結晶化と対応して弾性率などの力学特性の温度変化も大きいと考えられる。高温下での力学特性の温度変化は、材料の耐熱性と密接に関係するため、その温度変化について調べることはPBSuの製品の高性能化に関して基本的な情報となる。

力学特性の温度変化を調べる手法として、一般に一定周期の振動を加えて昇温中の複素弾性率を測定する動的粘弾性測定 (DMA) が用いられる。しかし、通常のDMAの測定法では、生分解性ポリエステルを融解温度まで加熱すると、試料が変形・流動するなど実験上の困難が発生し測定不能となり、場合によっては装置が損傷する恐れがある。また、正確なデータを得るために、高精度の温度コントロールが可能な熱分析

装置内で結晶化や熱処理を施した試料を対象にDMAを行うことが望ましいが、当該試料はサイズが小さく通常の方法での測定は困難である。

本研究では特殊な試料の成形法と測定 Clamp を工夫することによりこのような課題を解決し、熱分析装置内で結晶化や熱処理したPBSuの微小試料を対象に融解過程に関するDMAを試み、その結果に基づいて生分解性ポリエステル再結晶化 (分子鎖の再組織化) に起因する複素弾性率の温度変化と、その変化を抑えて力学特性の熱的安定性を改善する方法について検討した。

## 2. 実験

### 2-1. 試料

実験には、昭和高分子 (株) から提供された重量平均分子量 ;  $M_w = 6.9 \times 10^4$ 、数平均分子量 ;  $M_n = 3.2 \times 10^4$ 、 $M_w / M_n = 2.2$  のペレット状のPBSu (商品名: ビオノーレ) を原試料として用いた。PBSuの原試料に含まれるミクロな気泡は融解直前の温度域で急激に熱膨張し、本研究で行う融解過程の複素弾性率の測定に重大な影響を与える。この問題を解決するために、融解した試料を約135℃に保温した真空乾燥器中に10分間保持して、内包する気泡の除去を行った。また、この熱処理により、高温下で加水分解の原因となる試料中の水分も同時に除去した。

### 2-2. 実験装置

#### DSC 装置

試料の等温結晶化、熱処理、および熱分析にはPerkinElmer社製の熱補償型DSC (DSC7およびPyris1) を使用した。試料の等温結晶化および熱処理にはDSC7を、融解過程の熱分析にはPyris1を用いた。温度較正はジフェニール ( $T_m = 69.41^\circ\text{C}$ ) とインジウム ( $T_m = 156.60^\circ\text{C}$ ) の融解温度を参照して2点間較正を行い、融解熱はインジウム ( $\Delta H = 28.45 \text{ Jg}^{-1}$ ) の融解熱を参照して較正した。また、試料の加水分解と酸化を防ぐため、加熱炉には一定流量 (約  $20 \text{ mlmin}^{-1}$ ) の乾燥窒素ガスを流し、等温結晶化、熱処理、および熱分析は全て窒素雰囲気中で行った。さらに、熱分析装置の加熱炉の温度環境を安定させ、融解曲線のベースラインを一定に保つため、装置内のリザーバー (氷水槽) に氷水を入れた。

#### DMA 装置

測定にはTA Instruments社製のDMA2980を用いた。装置の温度は、室温とインジウム、スズ ( $231.88^\circ\text{C}$ ) の融点を参照して3点間較正を行った。

室温は加熱炉の熱電対近傍に温度計を設置し、周囲の環境を充分安定させてから目盛りを計測した。融点は一定荷重の下に昇温測定が行える Controlled Force Mode で測定し、融解による校正用試料の流動によって、試料の厚みが減少する温度を融点とした。試料には 0.1N 程度の小さい荷重をかけ、測定と同じ昇温速度で校正を行った。DMA 装置は DSC 装置と異なり、試料をヒーターで直接加熱するのではなく、周囲の雰囲気温度を上げることによって加熱する。また、熱電対の位置も試料に密着していないため、温度精度が DSC 装置よりも劣る。しかし、昇温速度を遅くすることにより温度誤差を 0.15℃ 程度にまで低減し、精度の高い測定ができるようにした。

### 2-3. DMA 測定用試料の作製法と測定法 試料の作製法

Fig. 1 に DMA 測定用試料の作製法を示す。作製に用いた銅リングは DSC 装置内で熱的な処理が行えるサイズに設計した。まず、試料をホットプレートを用いて融点以上に加熱して融かし、リングの内側に充填した。その際、残存する気泡を取り除くために、上面部分に気泡が集まるように多めに充填した。試料を充填したこのリングを室温まで自然冷却させた後、Perkin-Elmer 社製のアルミパンに詰め、DSC 装置内にセットし、所定の温度で等温結晶化や熱処理を行った。その後、DSC 装置から取り出し、試料の上面部分を切り落としてリングから取り外し DMA 測定用試料 (直径 2.5mm, 厚み 1mm) とした。得られたディ

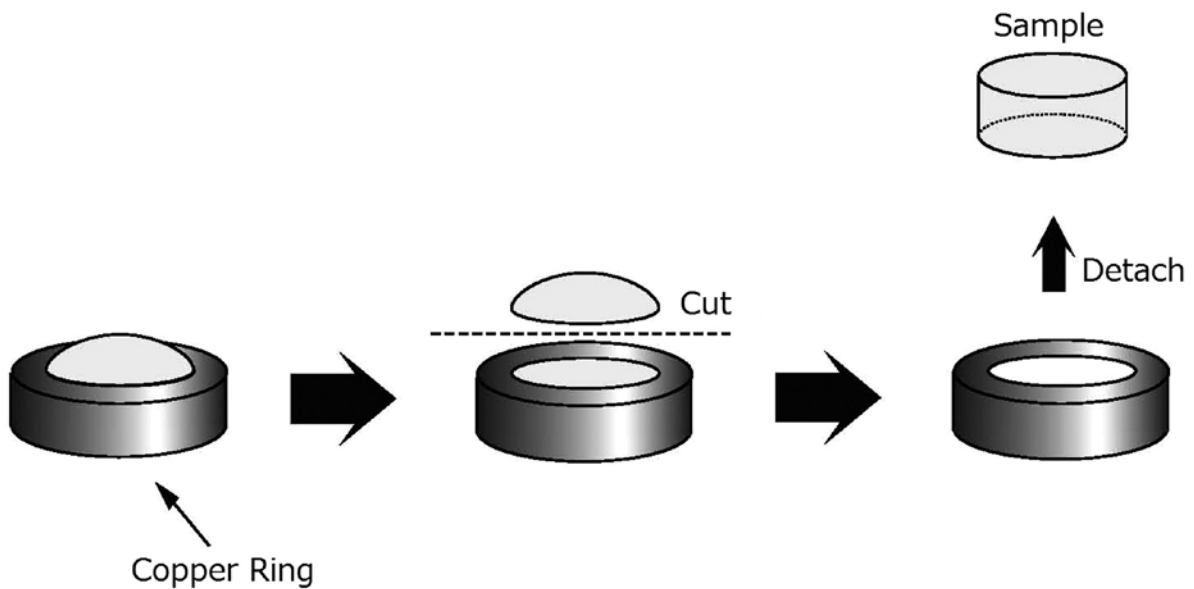


Fig. 1 Sample preparation procedure for DMA measurement.

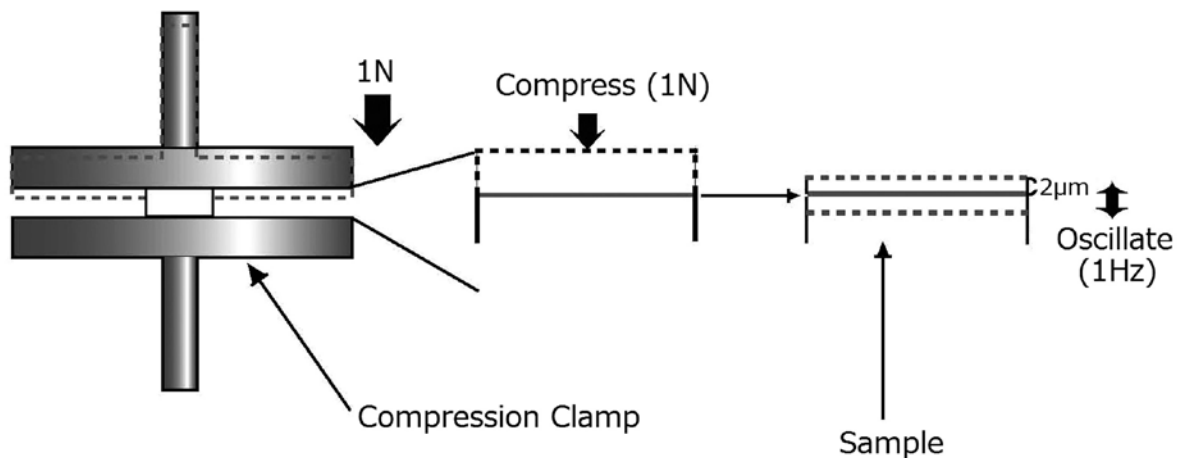


Fig. 2 Schematic illustration of DMA measurement method.

スク状の試料内部に気泡は認められなかった。

測定法

生分解性ポリエステルは熔融粘度が低いため、融解に伴い試料が流動し、試料付着によるDMA装置の破損を招く。また、測定用試料のサイズが小さく高温下で変形し易いため、CantileverタイプのClampを用いた通常のDMA装置では測定不能である。この課題を解決するために、本研究ではFig. 2に示すゲル状の柔らかい物質の測定に使用される円盤状のCompression Clampを取り付けたDMA装置を用いて測定を行った。Compression Clamp間に入れたディスク状の試料に1Nの荷重をかけて僅かに圧縮し、その位置を中心に振幅 $2\mu\text{m}$ 、振動数1Hzの振動を加えて測定した。測定中の試料の破損と振動により発生する熱の影響を避けるために小さな振幅と低い振動数を測定条件として選択した。すべてのDMA測定は、この条件下で行った。

2-4. PBSuの等温結晶化，熱処理，および測定条件

Fig. 3は、PBSuの等温結晶化および等温結晶化試

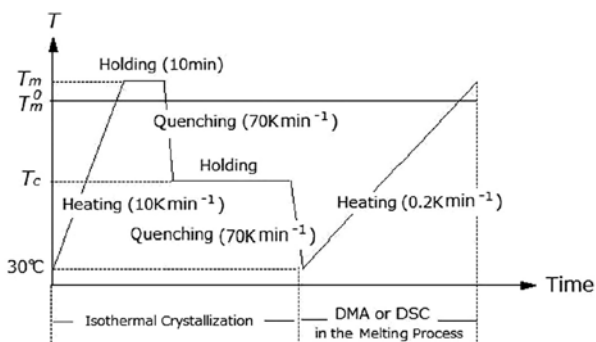


Fig. 3 Chart of the heating and cooling processes for the isothermal crystallization, DMA, and DSC of the sample.

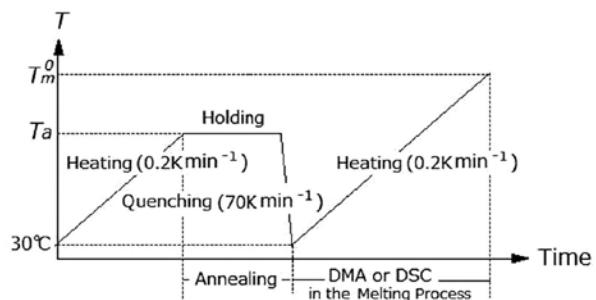


Fig. 4 Chart of the heating and cooling processes for the annealing, DMA, and DSC of the isothermally crystallized sample.

料の融解過程の測定 (DMA および DSC) に関して、制御温度 ( $T$ ) の時間変化を示すチャートである。試料を報告されている平衡融点 ( $Tm^0=132^\circ\text{C}$ )<sup>[21]</sup> より高い  $Tm=150^\circ\text{C}$  まで加熱し、10 分間保持して完全に融解させ、その後結晶化温度 ( $Tc$ ) まで  $70\text{Kmin}^{-1}$  で急冷し、所定の時間等温結晶化を行った。等温結晶化後は  $30^\circ\text{C}$  まで  $70\text{Kmin}^{-1}$  で急冷し、昇温速度  $0.2\text{Kmin}^{-1}$  で加熱し、融解過程の測定を行った。

Fig. 4 に等温結晶化した試料の熱処理および熱処理試料の融解過程の測定 (DMA および DSC) に関するチャートを示す。まず各温度で等温結晶化した試料を昇温速度  $0.2\text{Kmin}^{-1}$  で各熱処理温度まで加熱し、所定の時間熱処理を行った。その後、 $30^\circ\text{C}$  まで  $70\text{Kmin}^{-1}$  急冷し、昇温速度  $0.2\text{Kmin}^{-1}$  で加熱し、融解過程の測定を行った。

3. 結果と考察

3-1. PBSu 等温結晶化試料の融解過程

Fig. 5 に  $Tc=90^\circ\text{C}$  で 1 時間等温結晶化した PBSu 試料の融解過程における DSC 融解曲線 ( $dH/dT$ ) とその積分曲線 ( $-\Delta H$ )、および試料の厚みの変化を表す Clamp 位置の変位 (Displacement) と貯蔵弾性率 ( $E'$ ) の温度変化を示す。DSC 融解曲線は  $104.2^\circ\text{C}$  と  $113.0^\circ\text{C}$  に発熱ピーク、 $111.6^\circ\text{C}$  と  $118.4^\circ\text{C}$  に吸熱ピークが現れる複雑な多重融解挙動を示している。初め、試

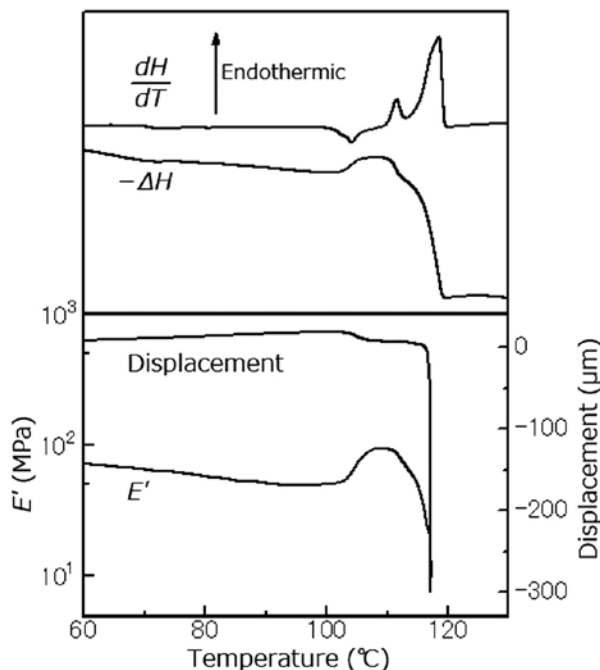


Fig. 5 Heating traces of  $dH/dT$ ,  $-\Delta H$ , displacement, and  $E'$  of the sample isothermally crystallized at  $90^\circ\text{C}$  for 1 h.

料の厚みは熱膨張に伴い増加するが、最初の再結晶化が起きる低温側の発熱ピークの温度域で、僅かに減少している。著者らが行った同じ試料についての X 線測定の結果は再結晶化過程で結晶量の増加が起きることを示している。従って、DMA 測定においても、再結晶化により体積の収縮が起きるため、試料の厚みが減少するものと考えられる。また、その後起きる急激な減少は、融解による試料の流動を表し、DMA 測定における融解温度を与える。

一方、 $E'$  の温度変化を表す曲線は結晶量の温度変化を表す DSC 積分曲線と類似している。初め、 $E'$  は温度上昇と共にしだいに減少するが、DSC 融解曲線の多重融解の温度域で  $E'$  の増減による大きなピークが現れ、そのピークの高温側に 1 つのショルダーピークが認められる。積分曲線との比較から、熱分析で確認される 2 段階の再結晶化過程に対応して  $E'$  の曲線にもこの 2 つのピークが現れるものと考えられる。

また、著者らが行った偏光顕微鏡観察の結果は、再結晶化過程では球晶の生成・消滅といった高次構造の変化は起こらないことを示している。従って、再結晶化過程ではラメラ間の領域やラメラ内部で進行する分子鎖の再組織化によって  $E'$  が増加するものと考えられる。さらに、 $E'$  が対数スケールの温度変化を示すのは、分子鎖の再組織化による僅かな結晶量の増加によっても弾性率が大きく向上することを示している。

Fig. 6 に  $T_c=90^\circ\text{C}$  で 1 時間等温結晶化した PBSu 試料の融解過程における  $E'$ 、損失弾性率 ( $E''$ )、損失正接 ( $\tan \delta$ ) の温度変化を示す。 $E''$  も  $E'$  と同様に、多重融解の起こる温度域で増加している。また、 $\tan \delta$  の曲線には融解による急激な増加の前に 2 段階の再結晶化に対応した低温側のピークと高温側のショルダーピークの 2 つの緩和ピークが確認できる。

Fig. 7 に  $T_c=30^\circ\text{C}$  で 3 時間に亘り保持して等温結晶化した PBSu 試料の測定結果を示す。 $T_c=90^\circ\text{C}$  で等温結晶化した試料と比較して、より低温側から  $E'$  が増加し始めている。一般に、 $T_c$  が低いほどサイズが小さく不整部分を多く含む熱的安定性の低い結晶が成長するので、低温側からの  $E'$  の増加はより低温側から再結晶化が進行するためと考えられる。また、融解までの全温度域で  $E'$  の数値が小さいが、ラメラ間やラメラ内部に弾性率を低下させる非晶域や格子欠陥がより多く含まれるためと考えられる。

### 3-2. PBSu 熱処理試料の融解過程

$T_c=90^\circ\text{C}$  で等温結晶化した PBSu の融解過程では 2 つの温度域で再結晶化が起こり、この融解・再結晶化に対応して試料の厚みや複素弾性率も変化することを前節で明らかにした。この融解・再結晶化に起因す

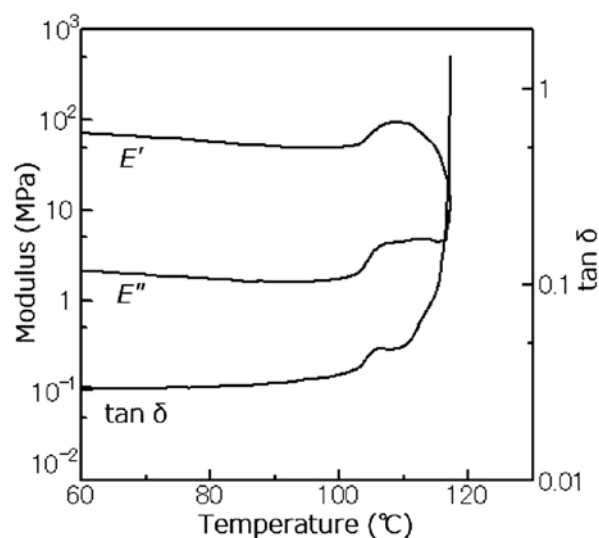


Fig. 6 Heating traces of  $E'$ ,  $E''$ , and  $\tan \delta$  of the sample isothermally crystallized at  $90^\circ\text{C}$  for 1 h.

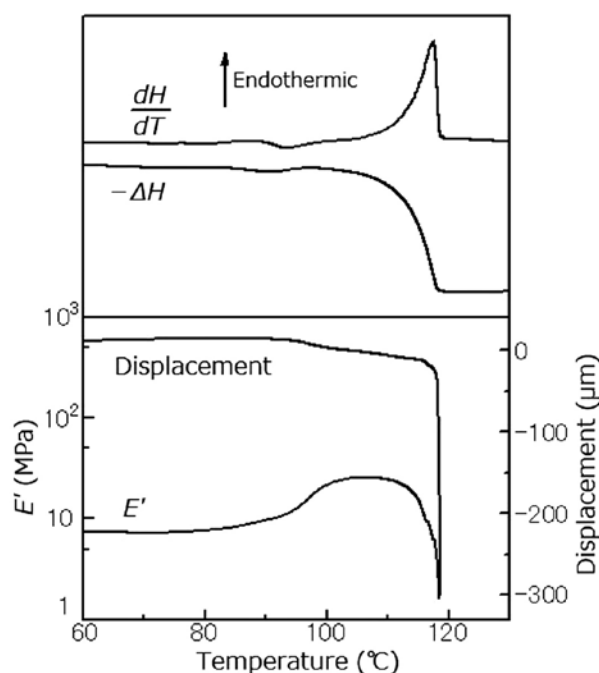


Fig. 7 Heating traces of  $dH/dT$ ,  $-\Delta H$ , displacement, and  $E'$  of the sample isothermally crystallized at  $30^\circ\text{C}$  for 3 h.

る弾性率の温度変化は PBSu でできた製品を高温で使用する際に障害となる。そこで力学特性の熱的安定性の低さを顕著に示す等温結晶化試料について熱処理を行い、高温域における力学特性向上の可能性について検討した。

Fig. 8 に  $T_c=90^\circ\text{C}$  で 1 時間等温結晶化した PBSu

および、それを低温側の再結晶化の温度域にある  $T_a = 107^\circ\text{C}$  で 12 時間、高温側の再結晶化の温度域にある  $T_a = 113^\circ\text{C}$  で 1 時間保持し熱処理した試料の DSC 融解曲線 ( $dH/dt$ ) を示す。  $T_a = 107^\circ\text{C}$  で熱処理することにより低温側の発熱ピークが消失し、  $T_a = 113^\circ\text{C}$  で熱処理することにより低温側の吸・発熱ピークおよび高温側の発熱ピークが消失して高温側の単一の吸熱ピークのみが残る。これは、それぞれの発熱ピークの温度域における熱処理によって、その温度域で起こる再結晶化がほぼ完全に進行したことを示している。

Fig. 9 に  $T_c = 90^\circ\text{C}$  で 1 時間等温結晶化した PBSu

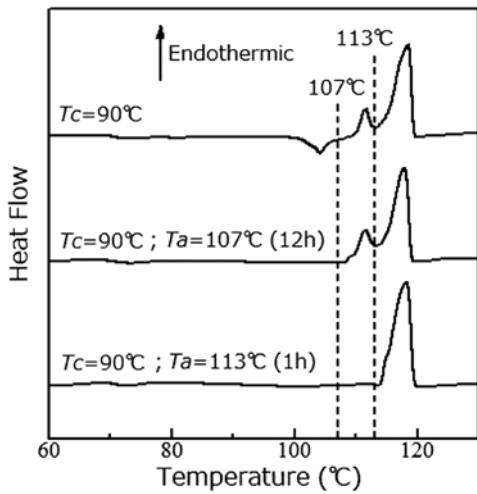


Fig. 8 DSC melting curves of the sample isothermally crystallized at  $90^\circ\text{C}$  for 1 h and the samples annealed at  $107^\circ\text{C}$  for 12 h and at  $113^\circ\text{C}$  for 1 h after isothermal crystallization at  $90^\circ\text{C}$  for 1 h.

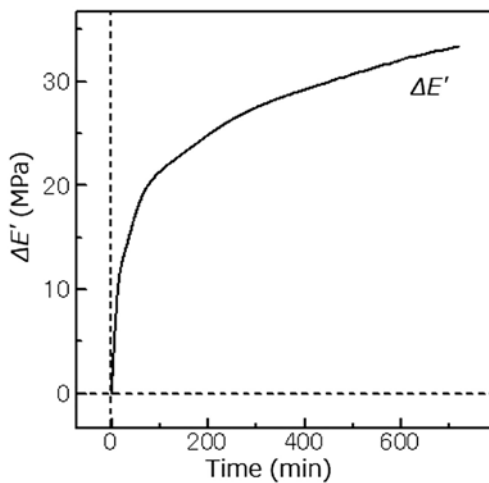


Fig. 9 Change of  $E'$  in the annealing process at  $107^\circ\text{C}$  on the sample isothermally crystallized at  $90^\circ\text{C}$  for 1 h.

試料を  $T_a = 107^\circ\text{C}$  で 12 時間保持し熱処理した際の  $E'$  の時間変化 ( $\Delta E'$ ) を示す。熱処理時間と共に、 $E'$  が増加していることが分かる。次に  $T_c = 90^\circ\text{C}$  で 1 時間等温結晶化した PBSu 試料を  $T_a = 107^\circ\text{C}$  まで昇温させすぐに冷却した試料と、  $T_a = 107^\circ\text{C}$  で 12 時間保持して熱処理を行った試料の融解過程における Displacement,  $E'$ ,  $\tan \delta$  の温度変化をそれぞれ Fig. 10 と Fig. 11 に示す。どちらの図でも、熱処理によって未処理試料で見られた低温側の再結晶化による厚みの減少、  $E'$  の増加、  $\tan \delta$  の緩和ピークの消失が確認されるが、  $T_a = 107^\circ\text{C}$  で長時間熱処理を行っても高温

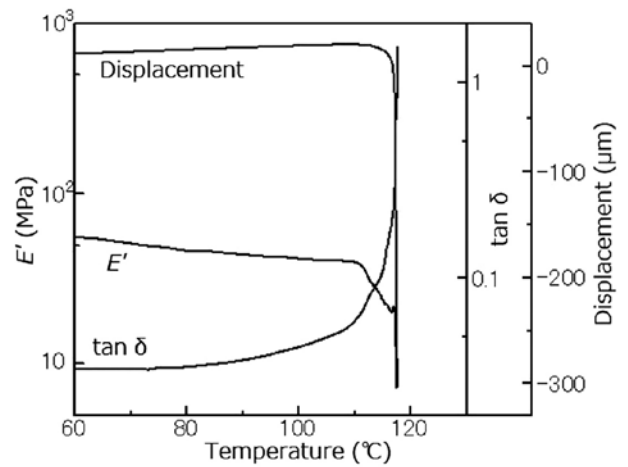


Fig. 10 Heating traces of displacement,  $E'$ , and  $\tan \delta$  of the sample quenched immediately after isothermal crystallization at  $90^\circ\text{C}$  for 1 h and heating subsequently up to  $107^\circ\text{C}$ .

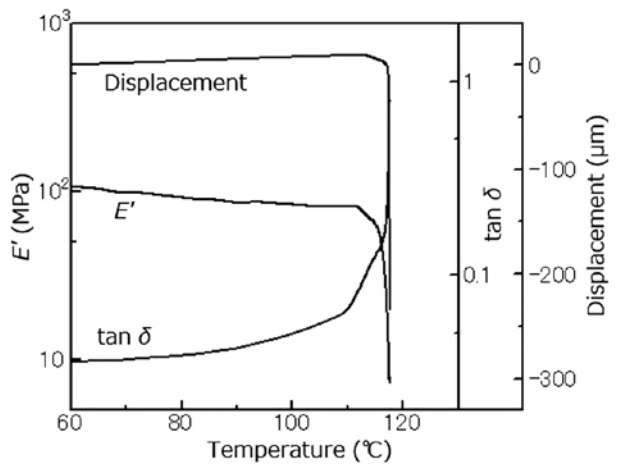


Fig. 11 Heating traces of displacement,  $E'$ , and  $\tan \delta$  of the sample annealed at  $107^\circ\text{C}$  for 12 h after isothermal crystallization at  $90^\circ\text{C}$  for 1 h.

側の再結晶化による変化は残存する。このことは、低温側と高温側で進行する再結晶化のメカニズムが異なり、低温側で再結晶化を長時間進行させても、高温側で再結晶化しない結晶を形成できないことを示している。

Fig. 12 に  $T_c=30^\circ\text{C}$  で 3 時間に亘り等温結晶化した PBSu 試料および、それを  $T_a=107^\circ\text{C}$  で 3 時間保持し熱処理した試料の DSC 融解曲線 ( $dH/dt$ ) を示す。 $T_a=107^\circ\text{C}$  で熱処理することにより、融解過程での再結晶化に基づく低温側の発熱ピークが消失しており、試料中の結晶の熱的安定性が向上していることがわか

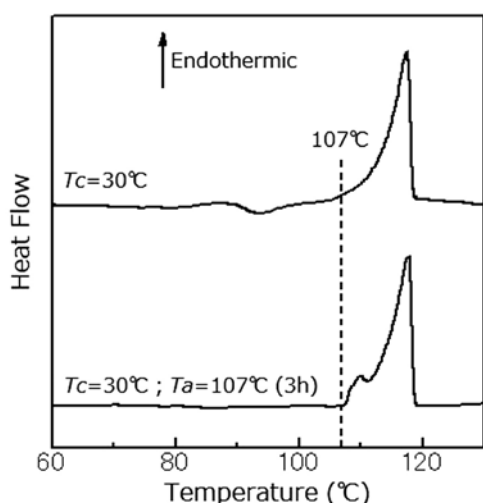


Fig. 12 DSC melting curves of the sample isothermally crystallized at  $30^\circ\text{C}$  for 3 h and the sample annealed at  $107^\circ\text{C}$  for 3 h after isothermal crystallization at  $30^\circ\text{C}$  for 3 h.

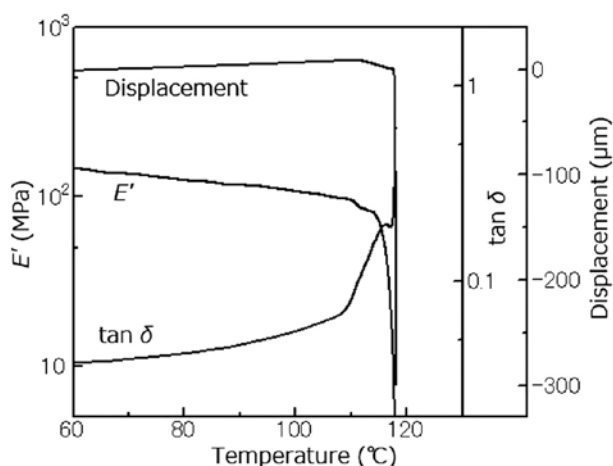


Fig. 13 Heating traces of displacement,  $E'$ , and  $\tan \delta$  of the sample annealed at  $107^\circ\text{C}$  for 3 h after isothermal crystallization at  $30^\circ\text{C}$  for 3 h.

る。また、このような熱処理により熱的安定性が向上した試料においても、高温側の温度域で再結晶化の進行を示す発熱側への振れが  $113^\circ\text{C}$  近傍に確認できる。

Fig. 13 に  $T_c=30^\circ\text{C}$  で 3 時間に亘り等温結晶化した PBSu 試料を  $T_a=107^\circ\text{C}$  で 3 時間熱処理した試料の融解過程における Displacement,  $E'$ ,  $\tan \delta$  の温度変化を示す。Fig. 7 と比較すると、熱処理により未処理試料では小さかった  $E'$  も大幅に増加し、再結晶化による試料の厚みや  $E'$  の大きな温度変化も抑制されている。また、 $T_a=107^\circ\text{C}$  で 3 時間保持し熱処理した試料の DSC 融解曲線 (Fig. 12) において、高温側の温度域で進行する再結晶化の発熱ピークが認められたが、この再結晶化に起因する温度変化が Displacement,  $E'$ ,  $\tan \delta$  の曲線にも確認できる。

以上の結果から、PBSu の熱処理を行い再結晶化を進行させることで、融解・再結晶化に起因する寸法および弾性率の顕著な変化が消失し、PBSu に高温での使用にも十分に耐えうる力学的性能が賦与されることが示された。

#### 4. 結 論

熱分析装置内で高精度の結晶化や熱処理を施した微小試料を対象に、融解するまで DMA 測定が可能な手法を開発した。さらに、この手法を PBSu 試料の等温結晶化および熱処理試料に適用して当該試料の複素弾性率の温度変化を測定し、再結晶化の現象が力学特性に与える影響と熱処理が力学特性の熱的安定性の向上に寄与する効果について検討した。

$T_c=90^\circ\text{C}$  で等温結晶化した PBSu 試料の DSC 融解曲線には複雑な多重融解挙動が認められ、この多重融解の温度域で進行する再結晶化により試料の厚みが減少し、弾性率が増加した。また、2 段階で進行する再結晶化に対応して、 $\tan \delta$  にも 2 つの緩和ピークが認められた。よりサイズが小さく熱的安定性の低い結晶が成長する  $T_c=30^\circ\text{C}$  の等温結晶化試料では、より低温側から再結晶化とそれに伴う弾性率の変化が進行した。

$T_c=90^\circ\text{C}$  で等温結晶化した試料を低温側の再結晶化の温度域にある  $T_a=107^\circ\text{C}$  で熱処理すると、熱処理時間と共に再結晶化が進行し  $E'$  が増加した。また、熱処理によって DSC 融解曲線の低温側の発熱ピークが消失し、当該温度域の再結晶化による寸法や弾性率の温度変化は無くなるが、 $T_a=107^\circ\text{C}$  で 12 時間熱処理しても高温側温度域の再結晶化による変化は残存した。この結果は多重融解温度域の低温側と高温側では基本的に異なるメカニズムで再結晶化が進行することを示している。さらに、 $T_c=30^\circ\text{C}$  で等温結晶化した

試料も  $T_a=107^\circ\text{C}$  で 3 時間熱処理することによって  $E'$  が大幅に増加し、再結晶化による力学特性の温度変化が抑制された。

以上の結果から、高分子の力学特性の融解・再結晶化に起因する温度変化や熱的安定性を向上させる方法を研究する上で、本研究で新たに開発した DMA の測定手法が有効であることが証明された。また、結晶化温度などの熱的履歴の違いにかかわらず、融解直前の高温域で熱処理を行い再結晶化を進行させることによって、試料の力学特性やその熱的安定性が大きく改善されることが示された。

### 参考文献

- [ 1 ] P. J.Holdsworth and A. J.Turner, Polymer 12, 195 (1971) .
- [ 2 ] S.Y.Hobbs and C. F.Pratt, Polymer 16, 462 (1975) .
- [ 3 ] M.Todoki and T.Kawaguchi, J. Polym. Sci. Part B 15, 1067 (1977) .
- [ 4 ] S.Fakirov, N.Avramova, and J.A.Schultz, Makromol. Chem. 140, 63 (1986) .
- [ 5 ] S. Z. D.Cheng, M.Y.Wu, and B.Wunderlich, Macromolecules 19, 1868 (1986) .
- [ 6 ] S. Z. D.Cheng, Z.Q.Cao, and B.Wunderlich, Macromolecules 20, 2802 (1987) .
- [ 7 ] Y.Lee and R.S.Porter, Macromolecules 20, 1336 (1987) .
- [ 8 ] C.Zhou and S.B.Clough, Polym. Eng. Sci. 28, 65 (1988) .
- [ 9 ] S. Z. D.Cheng, R.Pan, and B.Wunderlich, Makromol. Chem. 189, 2443 (1988) .
- [ 10 ] D.C.Bassett, R.H.Olley, and I.A.M.Al-Raheil, Polymer 29, 1745 (1988) .
- [ 11 ] J. T.Yeh and J.Runt, J. Polym. Sci. Part B 27, 1543 (1989) .
- [ 12 ] J. S.Chung and P.Cebe, Polymer 33, 2325 (1992) .
- [ 13 ] C.D.Breach and X.Hu, J. Mat. Sci. Lett. 15, 1416 (1996) .
- [ 14 ] R.Verma, H.Marand, and B.Hisao, Macromolecules 29, 7767 (1996) .
- [ 15 ] C.Fougnies, P.Damman, M.Dosiere, and M.H.J.Koch, Macromolecules 30, 1392 (1997) .
- [ 16 ] S.Tan, A.Su, W.Li, and E.Zhou, J. Polym. Sci. Part B 38, 53 (2000) .
- [ 17 ] M.Yasuniwa, S.Tsubakihara, and T.Murakami, J. Polym. Sci. Part B 38, 262 (2000) .
- [ 18 ] B.B.Sauer, W.G.Kampert, E.N.Blanchard, S.A.Threefoot, and B.S.Hisao, Polymer 41,1099 (2000) .
- [ 19 ] M.Yasuniwa, S.Tsubakihara, K.Ohoshita, and S.Tokudome, J. Polym. Sci. Part B 39, 2005 (2001) .
- [ 20 ] M.Yasuniwa, S.Tsubakihara, and T.Fujioka, Thermochimica Acta 396, 75 (2003) .
- [ 21 ] T.Miyata and T.Masuko, Polymer 39, 1399 (1998) .