

Title	高分子に溶解した低分子のダイナミクス
Author(s)	浦川, 理; 信川, 省吾; 四方, 俊幸; 井上, 正志
Citation	日本レオロジー学会誌, 38(1): 41-46
Issue Date	2010
Type	Journal Article
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/9828
Rights	Copyright (C) 2010 日本レオロジー学会. 浦川理, 信川省吾, 四方俊幸, 井上正志, 日本レオロジー学会誌, 38(1), 2010, 41-46.
Description	

Dynamics of Low Mass Molecules Dissolved in Polymers

Osamu URAKAWA*, Shogo NOBUKAWA, Toshiyuki SHIKATA, and Tadashi INOUE

*Graduate School of Science, Faculty of Macromolecular Science, Osaka University,
1-1, Machikaneyama, Toyonaka Osaka 560-0043, Japan*

We studied dielectric and viscoelastic relaxation behavior for blends of low mass compounds (LM) and polymers. Specifically the polymers used are polystyrene (PS) and poly(vinylethylene) (PVE), and the LMs are alkyl-cyanobenzene (nCBz, $n = 0,5$), alkyl-cyanobiphenyl (nCB, $n = 0,1,3,5,7$), and alkyl-cyanoterphenyl (nCT, $n = 5$), where n represents the number of carbons in the normal alkyl groups of the LMs. The objective of this study is to clarify the effect of the sizes of LM molecules and those of polymer segments on the cooperative dynamics between those two dynamical units in the miscible state. Due to large dipole moment of the cyano-group, only the LM motions were observed by dielectric measurements even for blends with low LM content such as 5 %. On the other hand, viscoelastic terminal relaxation reflects the polymer component dynamics. By performing both dielectric and viscoelastic measurements we found the followings. (1) Rotational motion of the smallest LM, i.e., 0CBz, decoupled with the segmental motion of PS, however the other LMs with larger sizes than 0CBz exhibited cooperative dynamics with the segmental motion. (2) Below the glass transition temperature of LM / polymer mixtures, fast relaxation process (β relaxation) corresponding to the spatially restricted motion of LMs in the glassy state was observed. However for the mixtures of 5CT(5 wt%) / PS and 5CB(5 wt%) / PVE, β relaxation did not appear. This result suggests that the local wiggling motion of LM (β relaxation) is highly suppressed when the LM size becomes large and comparable with the segmental size of a polymer.

Key Words: Dielectric relaxation / Viscoelastic relaxation / Cooperative motion / Plasticizer / Segment size

高分子に溶解した低分子のダイナミクス

浦川 理*, 信川 省吾, 四方 俊幸, 井上 正志

(原稿受理: 2009年12月11日)

1. 緒 言

高分子に低分子物質を混合するとガラス転移温度が低下し可塑化するという現象は、古くから良く知られている。¹⁾ また、一成成分系と比べ混合系では熱測定により観察されるガラス転移が、広い温度範囲にわたって現れる場合が多い。さらに、ガラス転移現象と密接に関係する2種類の分子運動(高分子の場合はセグメント単位の運動、低分子の場合は1分子単位の運動)が異なる温度-時間域で観察される場合がある。²⁻⁸⁾ 均一混合系におけるこうしたダイナミクスに関する不均一性(動的不均一性)は、近年ポリマーブレンド系について活発に研究されており⁹⁻³⁹⁾、その発現要因として次の2つの考え方が提唱されている。(1)各成分が固有の緩和時間を保持しており、さらにそれぞれのダイナミクスが固有の実効ガラス転移温度 $T_{g,eff}$ に支配される^{16,40)} という考えと、(2)各成分の緩和時間分布の広がり、濃度ゆらぎによる濃度の不均一によ

り誘起される^{9,41)} という考えである。これら二つの描像は同時に発現し得るので、しばしば両方の効果を取り入れたモデルにより詳細なデータ解析がなされている。⁴²⁾

我々は、これまでポリスチレン(PS)に種々の低分子(LM)を混合した系のダイナミクスを、特に上記(1)の考え方に基き研究してきた。⁴³⁻⁴⁴⁾ その結果として、LMの分子サイズが高分子のセグメントサイズに近づくと、PSセグメントとLMの回転緩和が協同的になる(すなわち各成分の緩和時間がほぼ一致する)ことを見出した。また、 T_g 以下の温度でLMの分子運動に由来する新たな緩和モード(β 緩和)が出現することもわかった。⁴⁴⁾ この β 緩和は、ガラス状PSマトリックス中での制限された空間内におけるLMの秤動的な運動と帰属しており、LMサイズが大きくなるとこの緩和は消失する。以上述べた緩和挙動はLMサイズだけでなく高分子のセグメントサイズ(高分子の硬さ)や分子間の相互作用等が影響すると考えられるが、詳細は明らかになっていない。本論文では、こうしたパラメーターの影響を、LM/高分子混合系の誘電緩和および粘弾性緩和測定を行うことで系統的に調べ、混合系のダイナミクスに関する階層性を明らかにすることを目的とする。

* Corresponding Author

大阪大学 大学院理学研究科 高分子科学専攻、
〒560-0043 豊中市待兼山町 1-1

Tel: 06-6850-5458, Fax: 06-6850-5538, Email: urakawa@chem.sci.osaka-u.ac.jp

2. 実 験

2.1 試料

高分子には、アニオン重合法により合成した分子量分布の狭い PS ($M_w = 1.17 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.1$) およびポリビニルエチレン PVE ($M_w = 3.05 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.06$) を用いた。また LM 試料は Fig. 1 に示すようにベンゼン、ビフェニル、およびテルフェニルのパラ位に種々のノルマルアルキル基とシアノ基が結合した構造を持つ。以下ではアルキル炭素数を n とし、nCBz, nCB, nCT と表す。混合試料は LM を高分子に直接混合するか、ベンゼンを溶媒として混合した後、凍結乾燥により得たガラス状試料を熔融成形して、誘電および粘弾性測定に用いた。

2.2 測定

誘電緩和測定には周波数帯により 2 種類の装置を用いた。(1) 2.5 mHz ~ 1 kHz の領域は、電流増幅器 (Keithley 428) と FFT アナライザー (Hitachi VC-2420) を組み合わせた自作のインピーダンス解析装置を、(2) 10 Hz ~ 2 MHz の領域は市販の RLC メーター (QuadoTech 7600 または HP4284A) を使用した。シアノベンゼンの双極子能率 μ は 3.5D と PS や PVE のモノマー双極子に比べ 1 桁程大きいため、本研究で対象とする LM/高分子ブレンドの誘電応答には (誘電緩和強度は μ^2 に比例するので) LM の回転緩和が強く現れ、高分子由来の緩和は無視できる程度である。したがって、誘電緩和測定により LM のダイナミクスを詳しく調べることができる。

高分子成分の分子運動を評価するため、動的粘弾性測定を行った。装置には、Anton Paar 社製の Pysica MCR301 を用い、測定角周波数範囲は $\omega = 0.1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ 、温度範囲は $T = 290 \sim 450 \text{ K}$ であった。

ガラス転移温度の測定は、示差走査熱量計 (SII 社製、DSC-20 および EXSTER-6000) を用い 10 K/min の昇温過程にて行った。

3. 結果と考察

3.1 低分子の分子サイズと高分子のセグメントサイズ

Fig. 1 に示した低分子 (LM) の構造的特徴は、ビフェニルやテルフェニルのような剛直部分と屈曲性のアルキル鎖から構成されていることである。このような LM の分子構造を特徴付けるため、2つの長さスケールを考える。1つは剛直部分

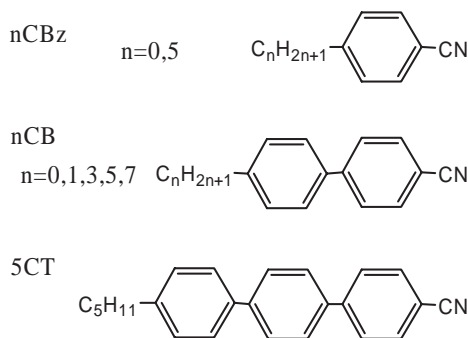


Fig. 1. Chemical structures of LMs.

の長さ r_{rigid} で、これはシアノ基の窒素原子の中心から、例えば nCB の場合にはビフェニルのパラ位に結合したメチレン基 (CH_2) の炭素原子の中心までの距離である。もう 1 つは、CN の窒素原子からアルキル鎖末端の水素までの平均距離 r_{ave} で、アルキル鎖の部分の長さには、自由回転鎖を仮定して計算した平均距離を用いた。これらの値を Table I に示す。

高分子のセグメントとは、屈曲性の高分子主鎖を構成している繰り返し単位をいくつかまとめた仮想的な要素で、独立に運動できる最小単位である。そのサイズを決める手段として、井上らにより提案された方法がある。⁴⁵⁾ それは、修正応力光学則を用いて複素弾性率の周波数分散スペクトルをゴム成分とガラス成分に分割し、ゴム成分の高周波弾性率より、Rouse 鎖として扱える最小の単位である粘弾性セグメントを決めるという方法である。既報の⁴⁵⁾ 粘弾性セグメントの分子量より、その距離スケール l_{vis} を求めると、PS は 1.9 nm, PVE は 1.2 nm となる。一方、鎖の静的な構造から決定される Kuhn 長 l_k は、PS で 1.47 nm, PVE で 1.16 nm であり、⁴⁶⁾ これをセグメント運動の単位とみなす考え方もある。⁴⁰⁾ 動的および静的測定から決まる 2 種類の構造単位のサイズに大きな差がないことは理解しやすいが、ダイナミクスを議論する上では、 l_{vis} をセグメントサイズ r_{seg} とみなす方が妥当であろう。誘電緩和として現れるセグメント運動の単位が、粘弾性セグメントと一致するか否かは今のところ不明であるが、本論文では、 $l_{\text{vis}} \approx r_{\text{seg}}$ と考えることにする。PS に比べ PVE はそのサイズが 4 割程度小さいため、これら 2 種類の高分子を用いることで、高分子のセグメントサイズが LM のダイナミクスにおよぼす影響を調べることができる。

3.2 ガラス転移温度

Fig. 2 にガラス転移温度 T_g の LM 組成依存性を示す。いずれの系も、DSC 測定から 1 つのガラス転移が観察されたのみで、LM の相転移 (結晶の融解や液晶一等方相転移) に伴う吸熱ピークは見られなかった。このことから、この図に示した組成範囲では、全ての試料はアモルファス状態で均一に混合していると結論できる。

PS 系、PVE 系ともに、LM の添加により T_g が減少することから、すべての LM が可塑剤となっていることがわかる。ただし、LM サイズが大きくなると、(例えば、PS/5CB と PS/5CT を比べると) 可塑化の程度が抑制される。これは、LM 自身の T_g が分子サイズの増加に伴い高くなることに起因すると考えられる。

Table I. Two characteristic sizes of low mass molecules (LM) used in this study.

	r_{ave}/nm	$r_{\text{rigid}}/\text{nm}$
0CBz	0.65	0.65
5CBz	0.84	0.73
0CB	1.07	1.07
1CB	1.15	1.11
3CB	1.22	1.11
5CB	1.26	1.11
7CB	1.30	1.11
5CT	1.67	1.54

3.3 nCBz / PS 系の誘電緩和

Fig. 3 に 0CBz (8 wt%)/PS 系および 5CBz (27 wt%)/PS 系の誘電損失率 ϵ'' の絶対温度 T 依存性を、純 PS のデータと併せて示す。混合系では 2 つの緩和ピークが試料のガラス転移温度 T_g (図中矢印) を挟み高温側 (α 緩和) と低温側 (β 緩和) に見られる。0CBz/PS 系に注目すると、 α 緩和の緩和強度 ($\alpha \epsilon''$ の高さ) が純 PS のそれに近いことから、 α が主に PS 成分のセグメント運動を反映しているものと考えられる。一方、 β は大きな双極子を持つ 0CBz の回転緩和に帰属できる。つまり、0CBz の回転緩和と PS のセグメント緩和は、異なる温度域に現れ、協同性が低いと言える。同様の誘電緩和挙動は、ポリスチレン (PS)/トルエン (Tol) 濃厚溶液系でも観察されている。0CBz と Tol の分子サイズを長軸の長さで比べると、それぞれ 0.65 nm と 0.54 nm であり、PS のセグメントサイズ 1.9 nm の 1/3 程度であることから、低分子の回転運動が緩和時間の長い PS セグメントによる束縛を受け難く、異なる温度域に LM の回転緩和が現れたと考えられる。仮にこのような LM と PS セグメント間の非協同的運動が、LM の長軸の平均長さ r_{ave} (0CBz の場合 $r_{ave} = r_{rigid}$) で決まっているとすると、少なくとも $r_{ave} \leq 0.65$ nm の領域では非協同性が現れると結論できる。

Fig. 3 に示した 5CBz (27 wt%)/PS 系の ϵ'' スペクトルには、

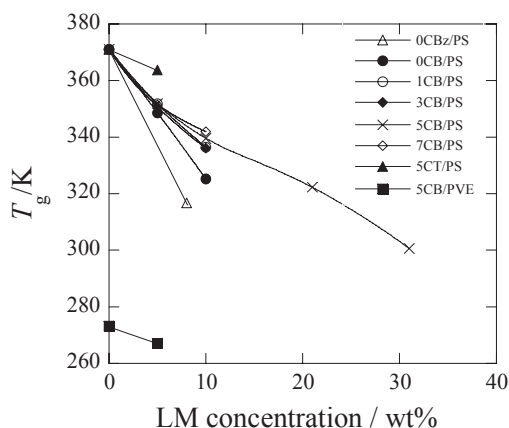


Fig. 2. Dependence of T_g 's on the LM concentrations for all the LM / polymer mixtures examined in this study.

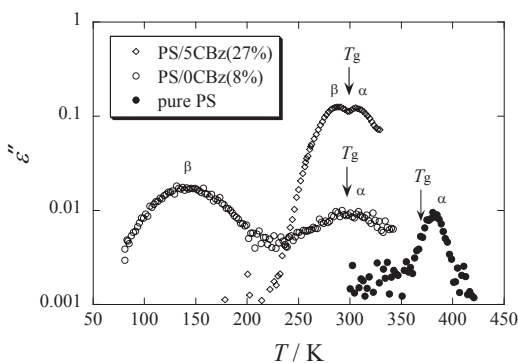


Fig. 3. Temperature dependence of ϵ'' for pure PS and the mixtures with 5CBz (27 wt%) and 0CBz (8%).

0CBz 系と同様、混合試料の T_g (図中矢印) を挟み α 緩和と β 緩和が見られる。この系は LM 濃度が 27 wt% と 0CBz 系よりも高いが、2 つの緩和の発現の仕方に本質的な違いがないことは以前の研究でわかっている。^{43,44} 5CBz 系の ϵ'' は、 α と β 緩和の温度間隔が狭く、 α 緩和の強度 (ϵ'' ピークの高さ) が PS セグメントの緩和強度よりも高い。先に述べたように、シアノ基が大きな双極子モーメントを持つため、どちらの緩和も 5CBz の回転運動に由来すると考えられる。つまり、5CBz が 2 つの運動モードを持っていることを示す結果である。DSC 測定より決定したガラス転移温度は、高組成成分である PS のセグメント運動が起こり始める温度とほぼ対応するので、 T_g よりも少し高温に現れている 5CBz 由来の α 緩和は、PS セグメントとの協同的な運動に帰属できる。5CBz の分子サイズは Table I に示したように、屈曲性のアルキル鎖部分を自由回転鎖として計算すると、 $r_{ave} = 0.84$ nm となる。もし LM の分子サイズが協同運動性を決定付けるパラメーターであるとするなら、 $r_{ave} \geq 0.84$ nm で PS セグメントと LM 分子が協同的に運動すると結論できる。

β 緩和に関しては、以前の研究でガラス状 PS マトリックス中における LM の秤動的運動であると推測した。⁴⁴ 次節で更に新しい実験データを示し、 α 、 β 緩和の詳細について議論する。

3.4 nCB/PS 系の誘電緩和と動的粘弾性

Fig. 4 に nCB (5 wt%)/PS ($n=0,1,3,5,7$) 系の ϵ'' データを示す。全ての系において 2 つの緩和がみられ、それらの ϵ'' 値が純 PS と比べ 1 桁以上大きいことから、どちらの緩和も LM の

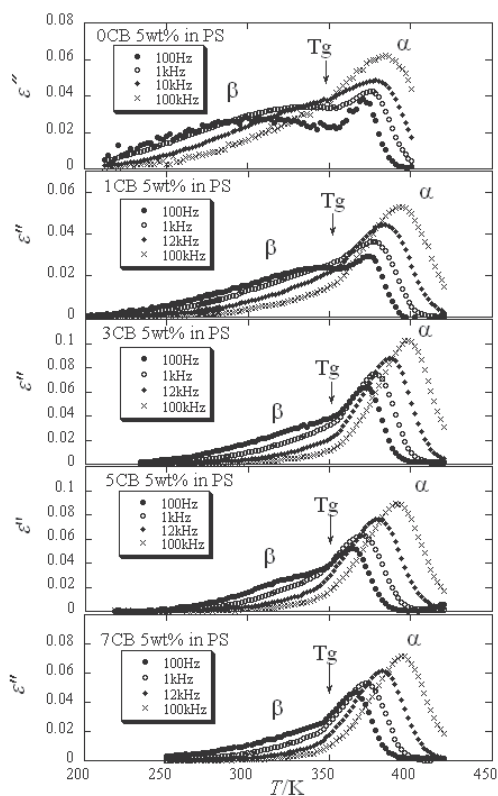


Fig. 4. Temperature dependence of ϵ'' for nCB(5 wt%, $n=0-7$) / PS mixtures.

回転運動に帰属できる.5CBz系と同様、これら2つの緩和は、両者ともLMの運動に由来し、 α 緩和がLMとPSセグメントとの協動的な運動、 β 緩和がガラス状のPSマトリックス中で起こる秤動的な運動であると考えられる。 α の帰属に関して2成分の運動が協動的であるとした詳しい理由は、次の通りである。これらのブレンド試料では系中にPSが95 wt%存在しているため、ブレンドの T_g を支配しているのはPS成分のセグメント運動である。つまり、 T_g 近傍（高温側）でPSのセグメント運動が（数十～数百秒程度のタイムスケールで）起こり始める。そして、その温度領域で誘電的にLM由来の α 緩和が可聴周波数で観察されたということは、2種類の運動（PSセグメントの運動とLMの回転運動）が T_g 近傍ではほぼ同じタイムスケールで起こっていると結論できる。しかし、厳密にはLMの回転緩和時間とPSのセグメント緩和時間が同じ温度依存性を持つことを実証する必要がある。

そこで、LM成分の緩和時間の温度依存性を決定するために、5CB (7.7 wt%)/PS系について、誘電率 ϵ' および誘電損失率 ϵ'' の角周波数依存性を測定した結果を、一例としてFig. 5に示す。非常に緩和時間分布が広いスペクトルであるが、これは α 緩和と β 緩和が重なって見えているためである。そこで、この曲線を2つの成分に分割しそれぞれの緩和時間を決定するために、次式のCole-Cole型関数⁴⁷⁾の和でフィッティングさせた。

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_{slow}}{1 + (i\omega\tau_{slow})^{1-\alpha_{slow}}} + \frac{\Delta\epsilon_{fast}}{1 + (i\omega\tau_{fast})^{1-\alpha_{fast}}} \quad (1)$$

ここで、添え字のslowとfastはそれぞれ α 緩和と β 緩和に対応するslowモードとfastモードを意味する。また、 τ_i は緩和時間、 $\alpha_i(0 \leq \alpha < 1)$ は緩和時間分布に関する指数である。Fig. 5に示した点線が2つのCole-Cole関数であり、太い実線がそれらを足し合わせたものである。様々な温度で測定したデータに対し、同様の解析を行ったところ、Fig. 5と同様に良好なフィッティング結果が得られた。このようにして求めた2つの緩和時間 τ_{slow} (α 緩和)と τ_{fast} (β 緩和)

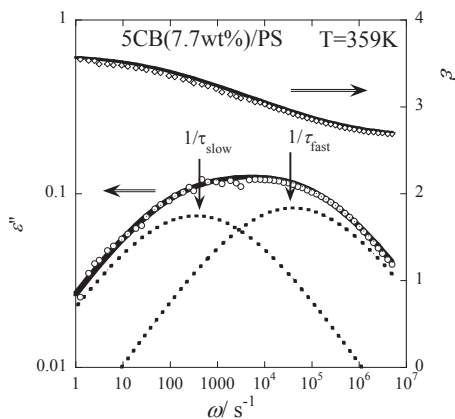


Fig. 5. Angular frequency dependence of ϵ' and ϵ'' at 359 K for the 5CB (7.7 wt%) / PS mixture. The solid and dotted lines represent the fitting results with eq (1) and the two Cole-Cole functions in eq (1), respectively.

の絶対温度の逆数に対する依存性を Fig. 6 に示す。 τ_{fast} が直線的でアレニウス型であるのに対し、 τ_{slow} は下に凸の曲線となっていることがわかる。

次にPS鎖のダイナミクスを評価する目的で、終端領域でのレオロジー測定の結果から、PS鎖の緩和時間（終端緩和時間） τ_{term} の温度依存性を決定した。⁴⁸⁾ その結果を Fig. 6 に◆で示す。太い実線は(2)式で表されるWLF式でフィッティングした結果である。

$$\log \tau(T) = \log \tau(T_r) - \frac{c_1(T - T_r)}{c_2 + T - T_r} \quad (2)$$

ここで、 T_r は基準温度、 c_1, c_2 は定数である。このWLF式を図中で下方に移動させ τ_{slow} のデータに重ね合わせたものを点線で示した。点線と τ_{slow} のデータが一致していることから、PS鎖の運動と5CBのslow(α)modeが広い温度範囲で同じ温度依存性を持っており、同じ摩擦因子に支配されていることがわかる。高分子のセグメント緩和時間 τ_{seg} と終端緩和時間 τ_{term} は T_g よりも十分高温では比例することがわかっているため、5CB由来の α 緩和は、PSのセグメント単位との協動的な運動であると考えられる。さらに、バルクPSの τ_{term}/τ_{seg} 比が5CBをブレンドしても変化しないと仮定し、 τ_{seg} の絶対値を評価した結果、 $\tau_{slow} \approx \tau_{seg}$ であることが確認できた。⁴⁸⁾ 一方、 β 緩和の緩和時間 τ_{fast} の温度依存性がアレニウス型 (Fig. 6における直線) で表され τ_{slow} のそれとは異なることより、 β 緩和は α 緩和からデカップルした、より局所的な空間での運動と考えるのが妥当であろう。前節で、 β 緩和がガラス状のPSマトリックス中で強い空間的制限を受けた5CBの秤動運動であるとしたが、⁴⁴⁾ この推測は緩和時間がアレニウスの温度依存性を示すことと矛盾しない。

3.5 β 緩和が消失する系

Fig. 7に5CT (5 wt%)/PSおよび5CB (5 wt%)/PVE系の $\epsilon''(T)$ 曲線を示す。これら2つの系では、Fig. 4で観察されていた T_g より低温側の β 緩和が消失していることがわかる。これ

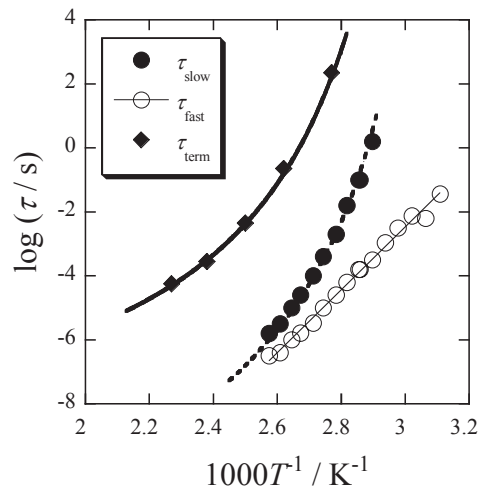


Fig. 6. Dependence of two dielectric relaxation times, τ_{slow} , τ_{fast} , and the viscoelastic relaxation time, τ_{term} , on the reciprocal of temperature.

は、LMのサイズ増加により、ガラス状態での秤動的運動が強く制限されたためであると考えられる。また、5CBの場合、PS中では β 緩和が出現したが、PVE中ではそれが現れないということになる。つまり、LMサイズだけでなく、高分子のセグメントサイズも β の消失に関係していることが示唆される。

各系により異なる α と β 緩和の現れ方を比較する目的で、 α ピークが最大となる温度 T_{max} で規格化した ε'' の温度分散曲線($f=100$ Hz)をFig. 8に示す。 β 緩和を比較すると、LMの分子サイズの増加に伴い相対強度が減少しているのがわかる。nCB/PS系では $n=0$ と $n=1$ の間で β 緩和のピーク温度が大きく高温側へシフトし、 $n \geq 1$ ではピーク温度があまり変化せず、強度のみが少し減少している。しかし $n=3,5,7$ では緩和強度変化も小さく、 ε'' 曲線の形に差がないことがわかる。これより、 β 緩和の現れ方は、LMの剛直部分のサ

イズ r_{rigid} により決まるっていることが示唆される。そして、PS中で β 緩和が出現するLMの臨界サイズは、ビフェニルとテルフェニル間の1.11~1.54 nmにあると結論できる。この長さスケールがPSセグメントのサイズ($r_{seg} = 1.9$ nm)に近いことより、両者の兼ね合いでこの臨界LMサイズが決まる可能性がある。もしこれら2つの長さスケールの比だけで決まるのであれば、少なくとも $r_{rigid}/r_{seg} \geq 0.81$ の時には、 β 緩和が消失することになる。5CB/PVE系では、 $r_{seg} = 1.2$ nm, $r_{rigid} = 1.11$ nmであるので、 $r_{rigid}/r_{seg} = 0.93$ となり、上記 β 消失の条件を満たしていることになる。高分子の(剛直性と関係する)セグメントサイズが小さくなると、LMの秤動運動を許す局所的な自由体積が小さくなり、その結果、PVE中では1.11 nmの剛直棒が局所的に揺らぐことも抑制されたと考えられる。

4. 結 論

以上述べたように、LMの分子サイズおよび高分子のセグメントサイズは、混合系におけるLMのダイナミクスと密接に関係していることがわかった。セグメントサイズが1.9 nmのPSマトリックス中では、 α 緩和が協同的となるLMの臨界サイズは0.65 nmより大きく0.84 nm以下であり、 β 緩和が消失するサイズは1.11 nmより大きく1.54 nm以下であると結論した。ただしこれらの値は高分子のセグメントサイズとの兼ね合いで決まり、 $r_{seg} = 1.2$ nmのPVEの場合には、5CB($r_{rigid} = 1.11$ nm)で β 緩和が消失する。高分子とLMの分子間相互作用の効果も α , β 緩和に影響を及ぼすと考えられるが、その点については、今後の検討課題である。

REFERENCES

- 1) Ferry JD, "Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd. ed.", (1980), Wiley, New York.
- 2) Adachi K, Fujihara I, Ishida Y, *J Polym Sci Polym Phys Ed*, **13**, 2155 (1975).
- 3) Adachi K, Hattori M, Ishida Y, *J Polym Sci Polym Phys Ed*, **15**, 693 (1977).
- 4) Adachi K, Ishida Y, *Polym. J.*, **11**, 233 (1979).
- 5) Yada M, Nakazawa M, Urakawa O, Morishima Y, Adachi K, *Macromolecules*, **33**, 3368 (2000).
- 6) Nakazawa M, Urakawa O, Adachi K, *Macromolecules*, **33**, 7898 (2000).
- 7) Yoshizaki K, Urakawa O, Adachi K, *Macromolecules*, **36**, 2349 (2003).
- 8) Taniguchi N, Urakawa O, Adachi K, *Macromolecules*, **37**, 7832 (2004).
- 9) Zetsche A, Fischer EW, *Acta Polym*, **45**, 168 (1994).
- 10) Roovers J, Toporowski PM, *Macromolecules*, **25**, 3454 (1992).
- 11) Roovers J, Toporowski PM, *Macromolecules*, **25**, 1096 (1992).
- 12) Roland CM, Ngai KL, *Macromolecules*, **25**, 363 (1992).
- 13) Roland CM, Ngai KL, *Macromolecules*, **24**, 2261 (1991).
- 14) Pathak JA, Colby RH, Floudas G, Jerome R, *Macromolecules*, **32**, 2553 (1999).
- 15) Colby RH, *Polymer*, **30**, 1275 (1989).

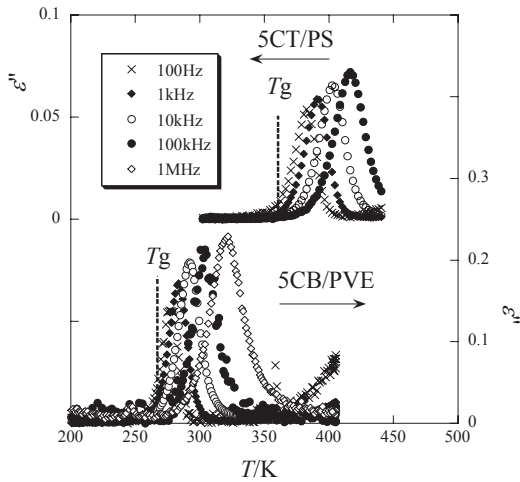


Fig. 7. Isochronal ε'' curves at various frequencies for 5CT (5 wt%) / PS and 5CB (5 wt%) / PVE mixtures.

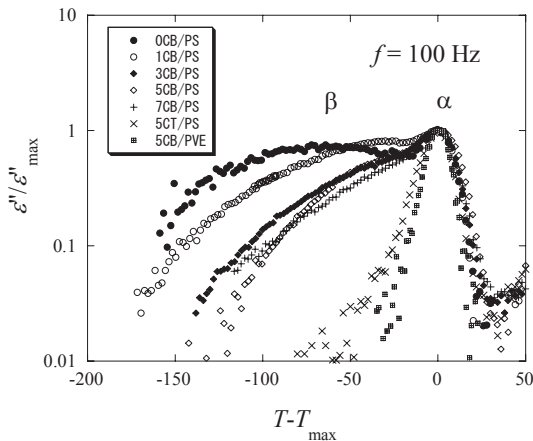


Fig. 8. Normalized plot of isochronal ε'' curves measured at the frequency of 100 Hz for nCB/PS, 5CT/PS, and 5CB/PVE mixtures with LM concentration of 5 wt%.

- 16) Chung GC, Kornfield JA, Smith SD, *Macromolecules*, **27**, 5729 (1994).
- 17) Chung GC, Kornfield JA, Smith SD, *Macromolecules*, **27**, 964 (1994).
- 18) Urakawa O, Fuse Y, Hori H, Tran-Cong Q, Yano O, *Polymer*, **42**, 765 (2001).
- 19) Hirose Y, Urakawa O, Adachi K, *Macromolecules*, **36**, 3699 (2003).
- 20) Hirose Y, Urakawa O, Adachi K, *J Polym Sci Part B Pol Phys*, **42**, 4084 (2004).
- 21) Urakawa O, Ujii T, Adachi K, *J Non-Cryst Solids*, **352**, 5042 (2006).
- 22) Urakawa O, Adachi K, in *Structure and Dynamics in Macromolecular Systems with Specific Interactions*, edited by Adachi K, Sato T (Osaka University Press, Osaka, 2005), pp. 189.
- 23) Sakaguchi T, Urakawa O, Adachi K, *Macromolecules*, **38**, 422 (2005).
- 24) Alegria A, Colmenero J, Ngai KL, Roland CM, *Macromolecules*, **27**, 4486 (1994).
- 25) Min BC, Qiu XH, Ediger MD, Pitsikalis M, Hadjichristidis N, *Macromolecules*, **34**, 4466 (2001).
- 26) Lutz TR, He YY, Ediger MD, Cao HH, Lin GX, Jones AA, *Macromolecules*, **36**, 1724 (2003).
- 27) Lorthioir C, Alegria A, Colmenero J, *Phys Rev E*, **68**, 031805 (2003).
- 28) He YY, Lutz TR, Ediger MD, *Macromolecules*, **36**, 8040 (2003).
- 29) Haley JC, Lodge TP, He Y, Ediger MD, Von Meerwall ED, Mijovic J, *Macromolecules*, **36**, 6142 (2003).
- 30) Haley JC, Lodge TP, *J Chem Phys*, **122**, 234914 (2005).
- 31) Haley JC, Lodge TP, *Colloid Polym Sci*, **282**, 793 (2004).
- 32) Haley JC, Lodge TP, *J Rheol*, **48**, 463 (2004).
- 33) Cendoya I, Alegria A, Alberdi JM, Colmenero J, Grimm H, Richter D, Frick B, *Macromolecules*, **32**, 4065 (1999).
- 34) Arendt BH, Krishnamoorti R, Kornfield JA, Smith SD, *Macromolecules*, **30**, 1127 (1997).
- 35) Arbe A, Alegria A, Colmenero J, Hoffmann S, Willner L, Richter D, *Macromolecules*, **32**, 7572 (1999).
- 36) Watanabe H, Matsumiya Y, Takada J, Sasaki H, Matsushima Y, Kuriyama A, Inoue T, Ahn KH, Yu W, Krishnamoorti R, *Macromolecules*, **40**, 5389 (2007).
- 37) Takada J, Sasaki H, Matsushima Y, Kuriyama A, Matsumiya Y, Watanabe H, Ahn KH, Yu W, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **36**, 35 (2008).
- 38) Chen Q, Matsumiya Y, Masubuchi Y, Watanabe H, Inoue T, *Macromolecules*, **41**, 8694 (2008).
- 39) Leroy E, Alegria A, Colmenero J, *Macromolecules*, **35**, 5587 (2002).
- 40) Lodge TP, Mcleish TCB, *Macromolecules*, **33**, 5278 (2000).
- 41) Kumar SK, Colby RH, Anastasiadis SH, Fytas G, *J Chem Phys*, **105**, 3777 (1996).
- 42) Leroy E, Alegria A, Colmenero J, *Macromolecules*, **36**, 7280 (2003).
- 43) Hori H, Urakawa O, Adachi K, *Polymer*, **35**, 721 (2003).
- 44) Urakawa O, Ohta E, Hori H, Adachi K, *J Polym Sci Part B Pol Phys*, **44**, 967 (2006).
- 45) Fetters LJ, Lohse DJ, Richter D, Witten TA, Zirkel A, *Macromolecules*, **27**, 4639 (1994).
- 46) Inoue T, Mizukami Y, Okamoto H, Matsui H, Watanabe H, Kanaya T, Osaki K, *Macromolecules*, **29**, 6240 (1996).
- 47) Cole KS, Cole RH, *J Chem Phys*, **9**, 341 (1941).
- 48) Nobukawa S, Urakawa O, Shikata T, Inoue T, *AIP Conference Proc. 1027, The XVth ICR, SOR 80th Annual Meeting*, 561 (2008).