

# エリプソメトリーによる高分子-高分子界面の研究

雪 岡 聡

## Ellipsometric Analysis of Polymer-Polymer Interface

Satoshi YUKIOKA

Ellipsometry was applied to investigate the interfacial thickness between dissimilar polymers. By examining the time variation of interfacial thickness as a function of temperature, molecular weight and thermodynamic driving force, we studied the kinetics of interdiffusion phenomena of miscible and immiscible polymer systems and found a relation predicted by reptation model between the interfacial thickness and adhesive strength.

### 1. はじめに

異種高分子間の界面に関する知見は、接着・粘着、ポリマーアロイのバルク物性などを理解する上で重要である。これまで前方反跳スペクトル法 (FRES)<sup>1)</sup>、ラザフォード後方散乱スペクトル法 (RBS)<sup>2)</sup>、顕微赤外吸光スペクトル法 (IRM)<sup>3)</sup>、2次イオン質量分析法 (SIMS)<sup>4)</sup>といった方法で拡散過程における界面の濃度プロファイルから異種高分子の相互拡散現象が検討されてきたが、いずれもその空間的分解能の悪さ故に (10 nm~1  $\mu$ m) 相互拡散の一部もしくは後期過程しか捉えられていないのが現状である。

今回、我々はスピコーティング技術によりその初期において薄い界面を有する多層サンプルを調製し、エリプソメトリー (分解能 1 nm 以下) により界面厚みを定量する手法を確立した<sup>5)</sup>。本報では主にポリメタクリル酸メチル (PMMA)/スチレン-アクリロニトリル共重合体 (SAN) 系の界面厚み  $\lambda$  を熱処理時間、温度、分子量、共重合組成の関数として測定した結果をもとに界面での異分子相互拡散現象ならびに界面厚みと接着強度との関係について論じる。

### 2. 実験

#### (1) エリプソメトリー

偏光解析法の一つであるエリプソメトリー<sup>6)</sup>は光学的

に平坦な物体表面に偏光を照射し、表面の性質に応じて変化する反射光の偏光状態を調べることで基板のフィルムの膜厚や屈折率を評価する方法である。エリプソメトリーの光学系を Fig. 1 に示す。装置は入射光波長  $\lambda'$  が 546 nm、入射角  $70^\circ$  の島津製作所(株)製エリプソメーター、モデル EP-10 を使用し、測定は試料を種々の温度で熱処理した後室温で行なった。また、高温での測定

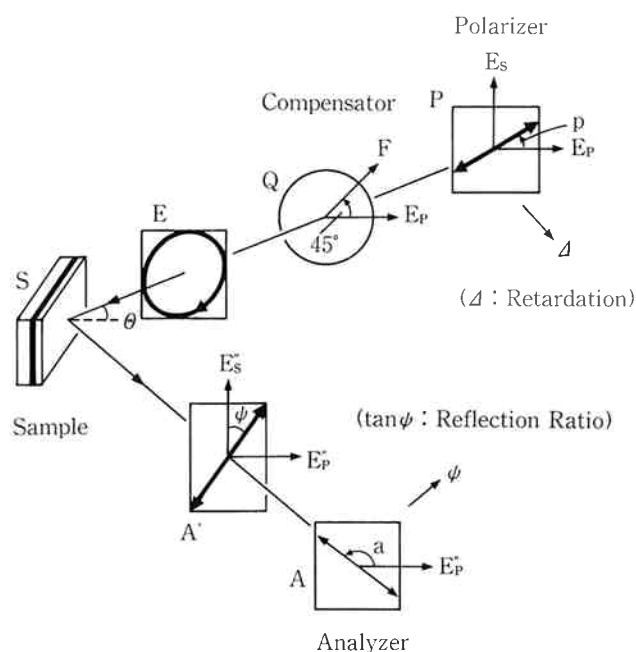


Fig. 1 Optical configuration in the ellipsometry.

には、自動エリプソメーター ( $\lambda' = 633 \text{ nm}$ , オプテック (株)製モデル EL-8) を使用した。

一般に界面における濃度プロファイルは、Fig. 2 のように理解されているが<sup>7)</sup>、ここではそれを Fig. 3 に示す多層モデル<sup>8)</sup> で近似し、次式に従って位相差  $\Delta$ 、振幅反射率比  $\tan \psi$  を計算した<sup>8)</sup>。

$$\rho = \frac{R_m^p}{R_m^s} \exp[i(\Delta_p - \Delta_s)]$$

$$= \tan \psi \exp(i\Delta) \quad \dots\dots(1-a)$$

$$\Delta = 4\pi d_m n_m \cos \theta_m / \lambda' \quad \dots\dots(1-b)$$

( $\rho$  : 複素相対振幅比,  $R_m^p, R_m^s$  :  $m$  層と  $(m+1)$  層の境界における反射係数の  $p, s$  成分,  $n_m, \theta_m$  :  $m$  層の屈折率と入射角,  $\lambda'$  : 546 nm, 633 nm)

これらの計算値と消光法による実測値を比較することにより  $d_3$  を求め、界面における屈折率勾配を考慮して<sup>9)</sup> 次式に従って界面厚み  $\lambda$  を決定した。

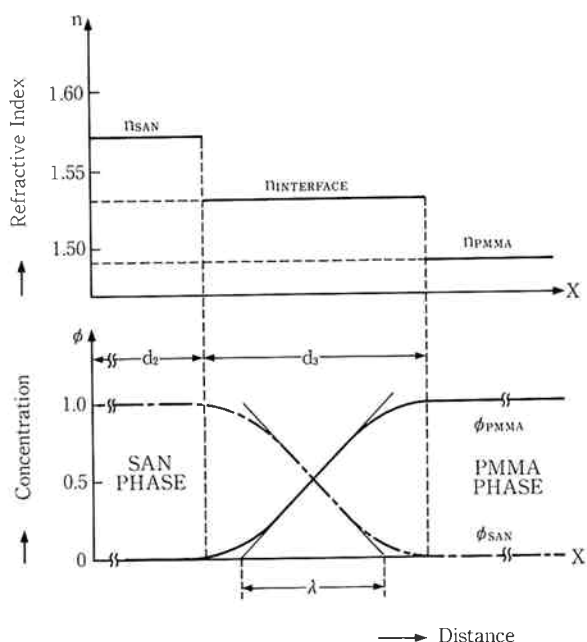


Fig. 2 Concentration profile at interface.

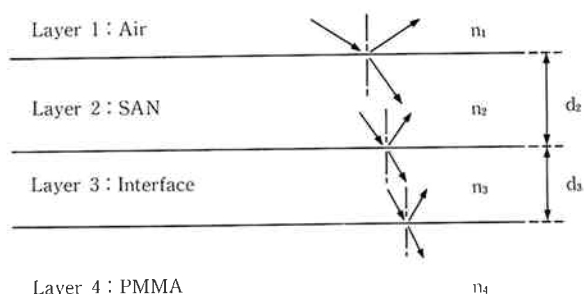


Fig. 3 Multilayer model for calculation.

$$\lambda = d_3 / 1.7 \quad \dots\dots(2)$$

数値計算には Hitachi Hitac-M660K (日立製作所(株)製) を使用した。

〔2〕 試料

エリプソメトリーは屈折率差を利用しているので試料の異種高分子対としては、測定温度で透明かつ十分な屈折率差 ( $\Delta n = n_A - n_B \geq 0.02$ ) を有するものが好ましい。又、相互拡散の実験を行なうには、両者のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が同程度、従って易動度 (mobility) に大差がなく、相図における一相領域が広い高分子対が望ましい。これらの理由で相溶対として知られる PMMA/SAN 系を用いた。本研究で使用した試料の分子特性値を Table 1, Table 2 に示す。

PMMA/SAN 系は、アクリロニトリル (AN) 含量を変化させることにより相溶・非相溶の両方の組み合わせを選択することができる。AN 含量が 9.5~33 wt% の範囲で相溶すると報告されており<sup>12)</sup>、Fig. 4 に下限臨界共容温度 (Lower Critical Solution Temperature, LCST) (文献値) の AN 含量依存性をまとめた<sup>13)</sup>。本報での実験点を \*印で図中に示した。

シリコンウエハーを用いてプレス形成した PMMA (あるいは SAN) 樹脂基板に、別途スピコートイングによりキャスト成形した SAN (あるいは PMMA) 薄膜 (膜厚は溶液濃度・回転数で制御した後、触針法及びエリプソメーターで測定) を Fig. 5 で示す様な手順

Table 1 Materials

Sample	$M_w \times 10^{-4}$ a)	$M_w/M_n$ a)	$n^b$
PMMA-1	1.4	2.1	1.491
PMMA-2	2.6	2.0	1.491
PMMA-3	7.1	1.8	1.486
PMMA-4	15.1	2.1	1.486
PMMA-5	39.6	2.7	1.487
PMMA-6	82.1	4.0	1.488
PMMA-7	7.5	1.9	1.490
standard			
PMMA-S1	4.8	1.07	1.490 <sup>c)</sup>
PMMA-S2	8.7	1.14	"
PMMA-S3	19.2	1.17	"
PMMA-S4	26.7	1.06	"
PMMA-S5	61.8	1.03	"
PMMA-S6	95.6	1.05	"

a) from GPC

b) refractive index at  $\lambda' = 546 \text{ nm}$

c) literature value<sup>10)</sup>

Table 2 Materials

Sample	AN wt% <sup>a)</sup>	$M_w \times 10^{-4}$ <sup>b)</sup>	$M_w/M_n$ <sup>b)</sup>	$n$ <sup>c)</sup>
SAN-0(PS)	0	18.0	2.0	1.590
SAN-5	5.7	25.9	2.2	1.583
SAN-15	14.9	14.1	2.6	1.570
SAN-20	19.5	13.0	2.5	1.569
SAN-25	25.0	16.0	2.4	1.571
SAN-27	26.5	10.2	2.9	1.570
SAN-30	30.3	15.5	2.1	1.560
SAN-33	32.3	7.8	2.6	1.560
SAN-40	38.7	7.4	2.2	1.564
SAN-55	55.0	—	—	1.555

a) from elementary analysis<sup>11)</sup>  
 b) from GPC  
 c) refractive index at  $\lambda' = 546$  nm

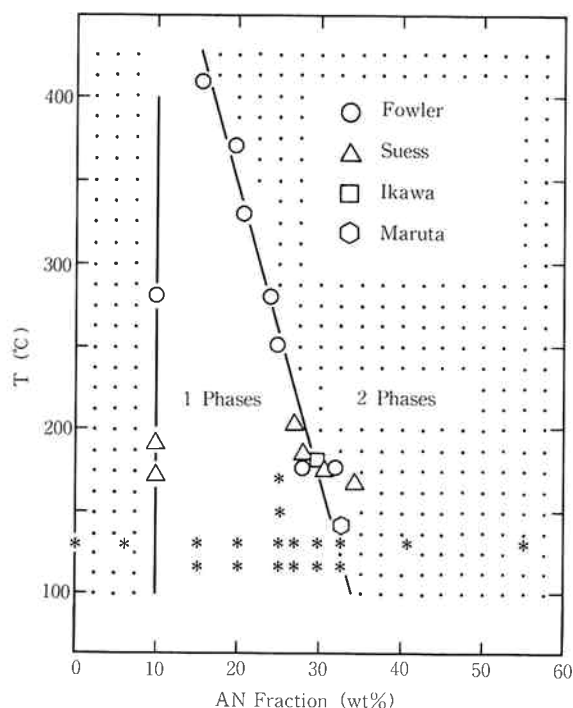


Fig. 4 AN content dependence of LCST in PMMA/SAN system (from Ref. 13).

で密着させ2層サンプルを得た。60°C で24時間以上真空乾燥 ( $10^{-2}$  Pa) した後、初期界面の厚みを求め、 $T_g$  以上で熱処理し界面厚み  $\lambda$  の経時変化を追跡した。

### 3. 結果と考察

PMMA ( $M_w = 7.5 \times 10^4$ ) 基板/SAN 薄膜系を 130°C で熱処理し、界面厚みの経時変化を調べた結果を Fig. 6 に示す。非相溶対である PMMA/SAN-5 及び SAN-40 系の界面厚みは変化しないが、相溶対である

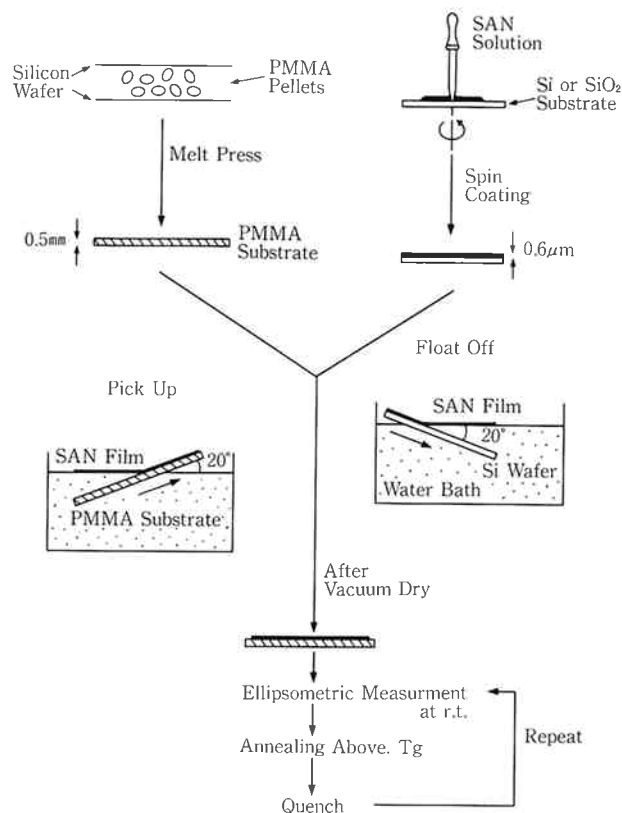


Fig. 5 Preparation of bilayer specimen.

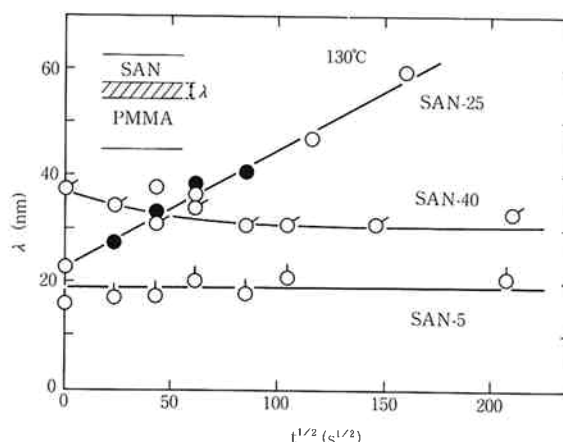


Fig. 6 Time variation of interfacial thickness.

SAN-25 の2層系は  $\lambda$  が相互拡散により約 20 nm から 60 nm まで変化している。また図中の●印は、SAN-25 基板/PMMA 薄膜系のデータで同一の経時変化を示している。これらの結果は、異種高分子の相互拡散プロセスがエリプソメトリーより検証可能であることを示唆している<sup>14)</sup>。

異種高分子間の相互拡散を速度論的に捉えるには相互拡散係数を評価する必要がある。相互拡散係数  $D$  は、熱力学的駆動力、分子量、温度等の関数と考えられ、近年の Brochard らの理論<sup>15)</sup> に依ると

$$D \propto D_1 \cdot |\chi| \cdot (N_e/N) \quad \dots\dots (3)$$

の関係式が予想されている。ここで  $D_1$  はモノマーの拡散係数、 $\chi$  は Flory の相互作用パラメータ、 $N$  は重合度、 $N_e$  はからみ点間重合度である。以下この理論に従って整理した結果を順次述べる。

〔1〕 相互拡散に及ぼす熱力学的駆動力<sup>16)</sup>

高分子量の異種ポリマーが相溶する要因の一つに水素結合的相互作用があることは分光学的に解析されている<sup>17)</sup>。もう一つの要因として、ランダム共重合体のモノマー間の斥力的な相互作用による凝引力的な相互作用が知られており、PMMA/SAN 系はこの後者の場合に相当すると理解されている<sup>18)</sup>。

Fig. 4 にも示したように本系は SAN のアクリロニトリル (AN) 含量を変化させれば PMMA との下限臨界共溶温度 (LCST) がかなり変わる。すなわち、相溶域が広いものから狭いものまで幅広く選択できる。相互拡散が起こる熱力学的駆動力は LCST と熱処理温度との温度差  $\Delta T$  に因ると考えられるので種々の AN 含量を有する SAN を用いて熱処理温度一定で実験すれば、相互拡散に及ぼす熱力学的駆動力の効果を調べることが

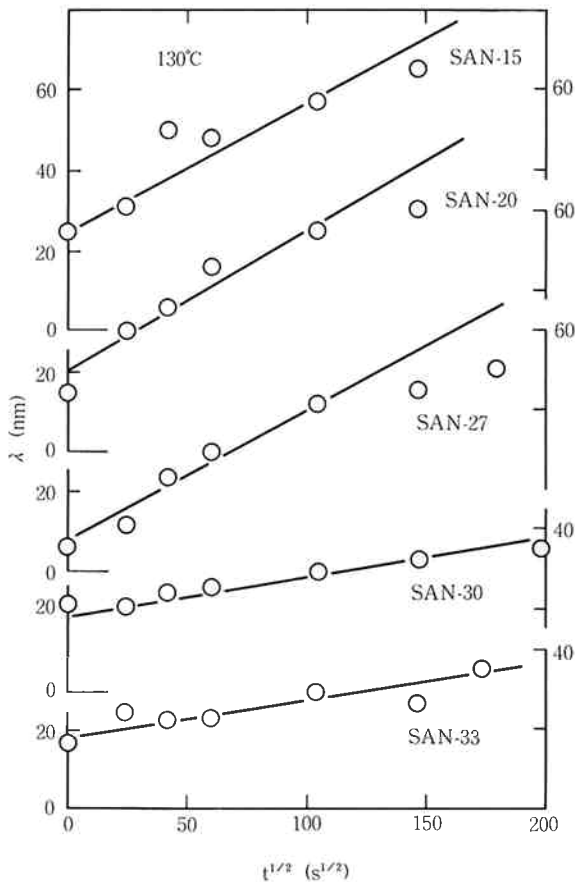


Fig. 7 Effect of AN content of SAN on the time variation of interfacial thickness.

できる。種々の AN 含量を有する SAN 薄膜/PMMA 基板系を 130°C で熱処理した時の界面厚み  $\lambda$  の経時変化を Fig. 7 に示す。前述の理論に依れば界面での濃度プロファイルは直線となることが予想されており、界面厚み  $\lambda$  と拡散時間  $t$  との間に

$$\lambda = 2(Dt)^{1/2} \quad \dots\dots (4)$$

が成り立ち、 $\lambda$  vs  $t^{1/2}$  プロットの傾きから相互拡散係数  $D$  を見積ることができる。Fig. 7 より長時間側 (約12時間) まで(4)式が成り立っていることがわかる。臨界点からの温度差  $\Delta T$  に起因する熱力学的駆動力をここでは Flory の相互作用パラメータ  $\chi$  を用いて、 $|\chi - \chi_s|$  ( $\chi_s$  は臨界点での  $\chi$  パラメータ) で表わし次式に従って計算した。

$$\chi = BV_r/RT \quad \dots\dots (5-a)$$

$$B = B_{13}\phi_1 + B_{23}\phi_2 - B_{12}\phi_1\phi_2 \quad \dots\dots (5-b)$$

$$\chi_s = ((N_{12})^{-1/2} + (N_3)^{-1/2})^2/2 \quad \dots\dots (5-c)$$

ここで  $V_r$  は比容、 $T$  は絶対温度、 $R$  は気体定数、 $N_{12}$  はランダム共重合体の重合度、 $N_3$  はホモポリマーの重合度、 $B_{ij}$  は  $B_{S-AN}=6.74$ ,  $B_{S-MMA}=0.181$ ,  $B_{MMA-AN}=4.11$  (cal cm<sup>-3</sup>) の値を用いた<sup>19)</sup>。Fig. 7 の傾きより得た相互拡散係数  $D$  の値を式(5-a)~(5-c)を用いて計算した  $|\chi - \chi_s|$  の値に対して 115°C のデータとともにプロットした結果を Fig. 8 に示す。図中の数字は AN 含量を示す。(3)式に依ると  $D$  は  $|\chi|$  に比例すると予測されているが、これは混合自由エネルギーを計算

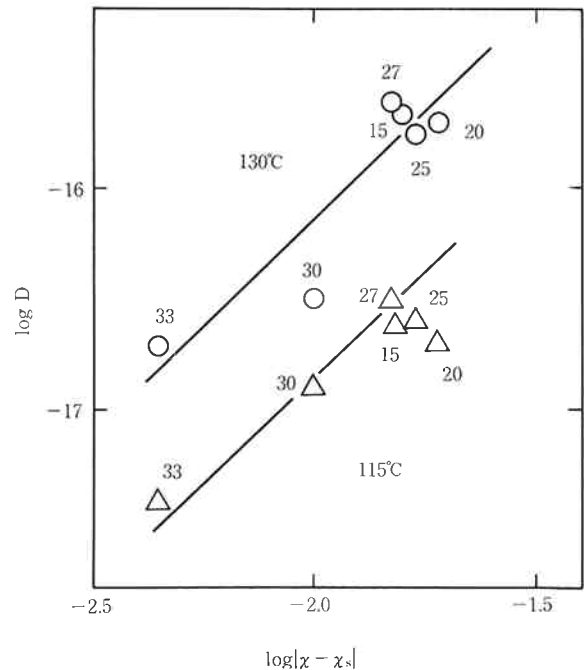


Fig. 8 Thermodynamic driving force  $|\chi - \chi_s|$  versus interdiffusion coefficient.

する際高分子であるが故にエントロピー項を無視しているためである。事実、 $\chi_s$  は  $\chi$  より1桁以上小さいが、厳密には  $|\chi - \chi_s|$  を用いて  $D$  を吟味すべきと考えられる。図中の実線は傾き1の直線で相互拡散係数が熱力学的な駆動力  $|\chi - \chi_s|$  で整理できることを表わしている。

〔2〕 相互拡散係数の分子量依存性<sup>5)</sup>

SAN-25 基板/PMMA 薄膜系で、界面厚み  $\lambda$  の経時変化に及ぼす PMMA の分子量の影響を調べた結果の数例を Fig. 9 に示す。(3)式に依ると相互拡散係数  $D$  は重合度の逆数に比例し、異なる分子量の高分子対に対しては次式のような分子量依存性が予想されている。

$$D \propto (\phi_B M_A + \phi_A M_B)^{-1} \dots\dots (6)$$

ここで  $M_A, M_B$  は  $A, B$  層の分子量、 $\phi_A, \phi_B$  は界面での体積分率である。種々の温度で相互拡散係数  $D$  を求めその分子量依存性を Fig. 10 に示した。図中の実線は(6)式に基づいて計算した理論曲線である。高温側での実験点に多少のばらつきがあるものの全般的には(6)式で表わされる Brochard の理論で  $D$  の分子量依存性の一応の理解ができる。従って(6)式の形からも明らかのように、もし  $A, B$  層の分子量が異なれば、相互拡散は高分子量成分(従って低速度分子)律速であることがわかる。

分子量分布の効果<sup>20)</sup>については分子量の範囲が、 $M_w$

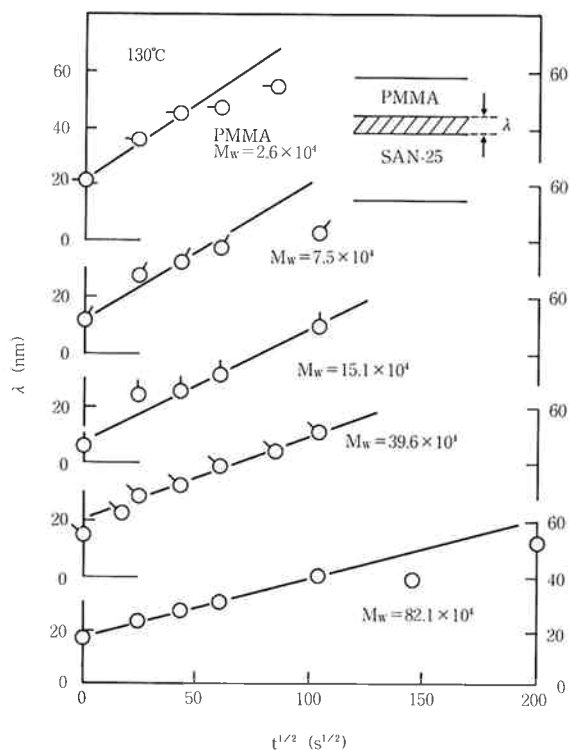


Fig. 9 Effect of  $M_w$  of PMMA on the time variation of interfacial thickness.

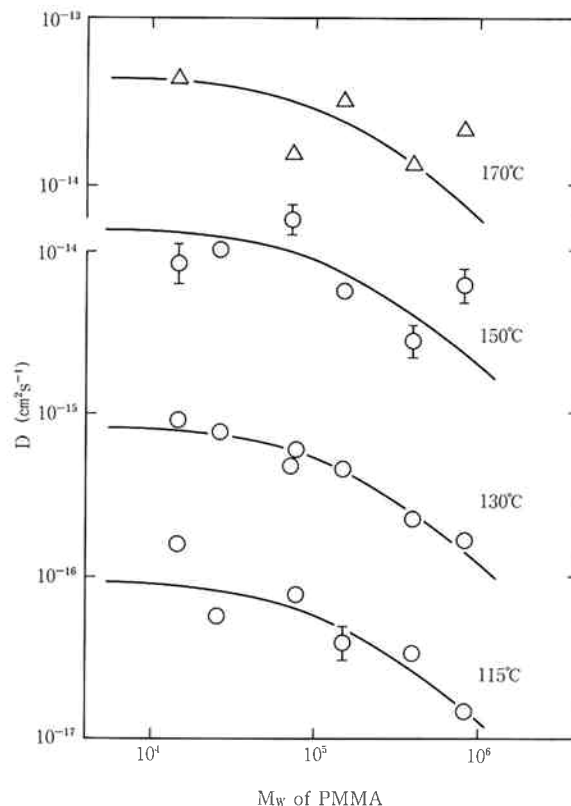


Fig. 10  $M_w$  dependence of interdiffusion coefficient.

で約  $5 \times 10^4$  から  $96 \times 10^4$  までの6種類の標準 PMMA を用いて検討した。(4)式で示される関係が Fig. 9 を同様に長時間側まで成り立ち、また  $\lambda$  vs  $t^{1/2}$  プロットの傾きより得られる相互拡散係数の値は Fig. 10 に図示した値と同程度である。すなわち、薄膜層の重量平均分子量 ( $M_w$ ) が似かよっていけば、相互拡散係数は片成分の分子量分布の影響を受けない<sup>21)</sup>。

〔3〕 相互拡散係数の温度依存性

相互拡散係数は熱力学的駆動力や分子量の関数のみならず温度にも依存することが Fig. 10 から予想される。熱処理温度が  $T_g$  からかけ離れるにつれて分子の動きが活性化され易動度 (mobility) が大きくなりその結果として相互拡散係数も大きくなる。

Fig. 11 は次式に基づいて通常よく行なわれるアレニウスプロットである。

$$D \propto D_0 \exp(-E_a/RT) \dots\dots (7)$$

ここで  $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $D_0$  は定数、 $E_a$  は活性化エネルギーである。Table 3 に示した  $E_a$  の値はポリスチレン (PS) について求められた値  $75 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>22)</sup> と誤差範囲内で一致している。

しかしながらこのような安易なアレニウスプロットは危険である。(3)式に立ち戻って相互拡散係数の温度依

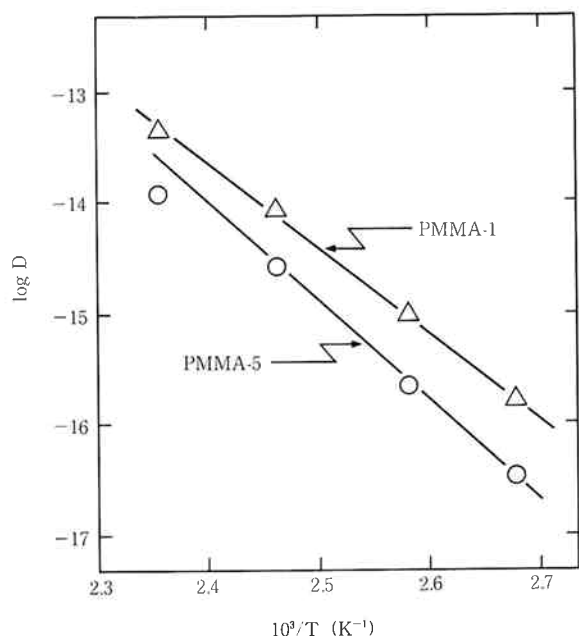


Fig. 11 Temperature dependence of interdiffusion coefficient.

Table 3 Activation energy for mutual diffusion

Sample (Substrate/thin film)	$E_a$ ( $kJ\ mol^{-1}$ )
SAN-25/PMMA-1	63.6
SAN-25/PMMA-2	70.6
SAN-25/PMMA-3	69.2
SAN-25/PMMA-4	76.1
SAN-25/PMMA-5	74.7
SAN-25/PMMA-6	80.2

存性を吟味すると、モノマーの拡散係数  $D_0$  のみならず相互作用パラメータ  $|\chi|$  も温度の関数なので  $|\chi|$  の寄与を差し引いた  $D$  の値をアレニウスプロットすべきである。又、移動因子 (Shift factor)  $a_T$  を用いて WLF (Williams, Landel, Ferry) 流に解析する方法もあるが、明確な結論を得るには、等温相分解あるいは一相状態での光散乱結果の RPA (Random Phase Approximation) 解析で LCST を正確に求めた系で自動エリプソメーターを用いて  $T_g$  から LCST まで熱処理温度を細かく変化させたデータの蓄積が必要である。

#### (4) 非相溶系の界面厚み<sup>23)</sup>

これまで相溶系高分子対について界面厚みの経時変化から相互拡散現象を速度論的に検討してきたが、ポリマーアロイを利用した実際の高分子材料は、ポリフェニレンオキサイド (PPO)/ポリスチレン (PS) 系に代表されるような相溶系は少なく一般的には非相溶系である場

合が多い。そこで本節では、非相溶系の界面厚みの検討した結果の一例について述べる。

Fig. 4 に示した斜線部分はこの系における非相溶領域を示している。そこで AN 含量が 0 (ポリスチレン)、5, 40, 55 wt% の 4 種類の SAN 薄膜/PMMA-4 基板系の 130°C における  $\lambda$  の経時変化を Fig. 12 に示した。熱処理初期において  $\lambda$  が減少する傾向が一部の対に見られ、他の異種高分子系、例えば、PMMA/MS (メタクリル酸メチル-スチレン共重合体) 樹脂系についてもこのような傾向が観測された。今のところ、これは 2 層サンプル調製時に形成した時の局所的な密着不良が  $T_g$  以上での熱処理にともない平滑化していくためと考えられる。いずれにせよ、ここで問題にすべきは熱平衡に達した界面厚みなので長時間側で一定値に落ち着いた値を熱平衡界面厚みとみなして以下検討する。

このようにして得られた界面厚みを AN 含量に対してプロットしたのが Fig. 13 である。図中の実線は式 (5-a), (5-b) で得られる相互作用パラメータ  $\chi$  を Helfand の理論式<sup>24)</sup>

$$\lambda = 2b(6\chi)^{-1/2} \quad \dots\dots (8)$$

に代入して計算した理論曲線である。ここで  $b$  は統計的セグメント長と呼ばれる量で 0.8 nm を仮定した。アクリロニトリル (AN) 含量が相溶域 (9.5~33 wt%) から離れたところでは (8) 式で与えられる理論値とよく一致している。一方 AN 含量が相溶域に近いものは理論値よりも大きな値を示しているが、これは AN 含量の組成分布や分子量<sup>25)</sup> の影響と考えられる。

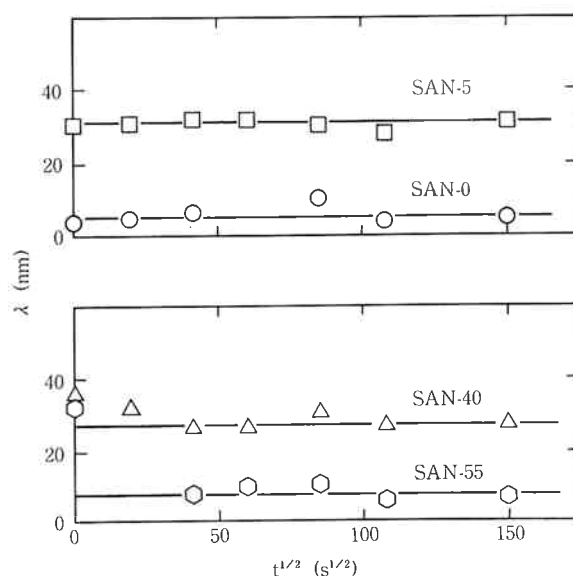


Fig. 12 Time variation of interfacial thickness of immiscible system.

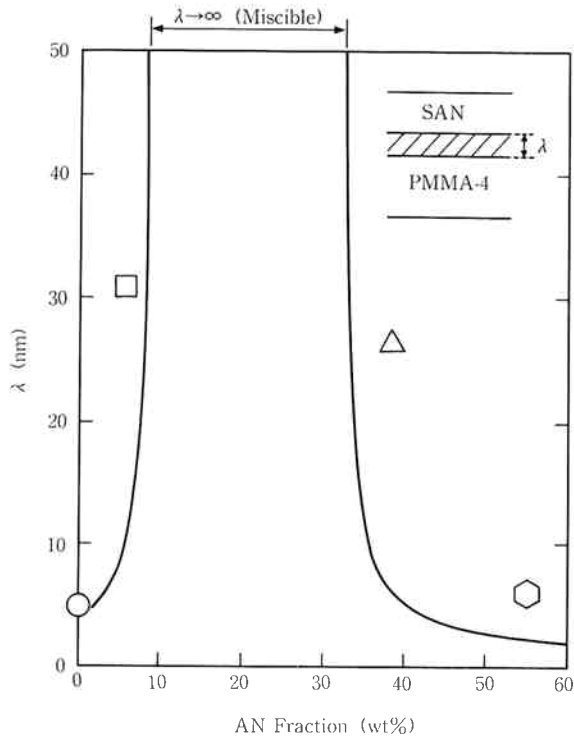


Fig. 13 Equilibrium interfacial thickness in SAN/PMMA system as a function of AN content.

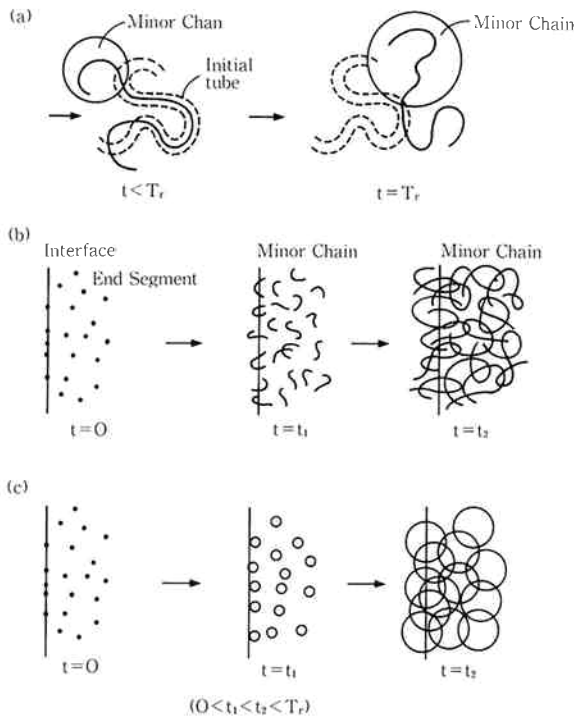


Fig. 14 Minor chain reptation model. (a) Disentanglement of a minor chain from its initial tube. (b) Growth of the minor chains that have emerged from one side of the interface. (c) Growth of the the spherical envelopes of minor chains that have emerged from one side of the interface (from Ref. 29).

非相溶系の界面厚みは理論的研究<sup>24, 26)</sup>や、スチレン-イソプレン (SI) ブロック共重合体の X 線小角散乱測定<sup>27)</sup> より数 nm とかなり薄い界面であることが明らかにされてきたが、 $\chi$  パラメータの値いかなんでは数 nm から数十 nm までの値も取り得ることがわかった。他の系 (PMMA/MS, PS/MS) についても同様の結果が得られた<sup>23)</sup>。

(5) 界面厚みと接着強度

異種高分子の 2 相 (層) 間の接着強度を説明する諸説については Wu の総説<sup>28)</sup> にまとめられている。近年 Wool ら<sup>29)</sup> によって Fig. 14 に示すような界面での拡散にレプテーション<sup>30)</sup> を取り入れた分子論的アプローチが始まり接着強度に関して理論的に

$$\sigma/\sigma_\infty \propto t^{1/4} M^{-3/4} \dots\dots (9)$$

が予想されている。ここで、 $\sigma$  は接着強度、 $\sigma_\infty$  はバルクの引張強度で異種高分子対では弱い方の値に相当、 $t$  は接着時間、 $M$  は分子量である。(9)式の意味するところは接着は高分子鎖のからみ合い (entanglement) で強くなっており拡散説の範疇に属する。また同理論に依れば接着強度は接着 (拡散) 時間や界面厚みとの間に

$$\sigma \propto t^{1/4} \propto \lambda^{1/2} \dots\dots (10)$$

という関係式が予想されている。

PMMA/SAN 系について Fowler ら<sup>31)</sup> が行なった接着強度の時間発展のデータを Fig. 15 に示す。図中の数字は AN 含量を表わしている。PMMA の分子量及び SAN の分子量と AN 含量は我々が [1] 節で用いた系と同程である。図中の破線は (10) 式に基づく接着強度へのからみ合いの寄与を表わし、長時間側でよく成り立っていることがわかる。一方、図中に点線で示したように

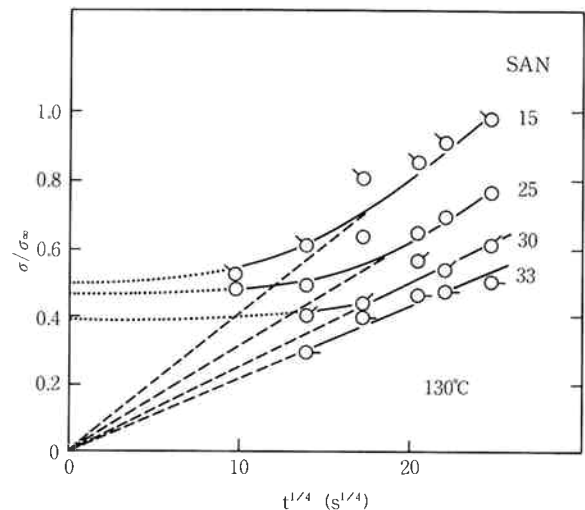


Fig. 15 Time variation of adhesive strength (from Ref. 31).

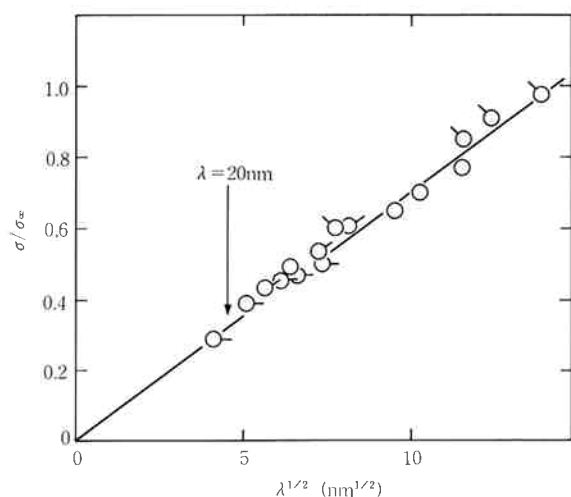


Fig. 16 Adhesive strength as a function of interfacial thickness.

時間  $t=0$  で有限の接着強度を有しているようだが、これは今のところファンデルワールスの力に因るものと考えられる。界面厚みと接着強度との関係をより明確にするために Fig. 7 から得た実測の相互拡散係数  $D$  の値を用いて(4)式より算出した界面厚み  $\lambda$  の値に対して Fig. 15 を再プロットしたのが Fig. 16 である。なお Fig. 15 で直線から逸脱した点はからみ合い以外の寄与が考えられるので省略してある。この図から明らかなように  $\lambda$  が約 20 nm 以上で界面厚みと接着強度との間に(9)式に示す良い相関があることがわかった。

#### 4. ま と め

エリプソメトリーにより異種高分子間の界面厚みが定量できるようになり、その経時変化を調べることで、相互拡散現象の速度論が明らかとなった。又、界面厚みと接着強度との間にはレプテーションモデルに基づく相関が、長時間側(あるいは厚い界面側)に存在することが明らかとなった。

#### 5. お わ り に

相互拡散現象の基本的な理解のために非晶性高分子対の PMMA/SAN 系について述べてきたが、実際のポリマーアロイを利用した材料は、結晶性高分子やゴムを含む系、反応を伴う系あるいはガラス転移点 ( $T_g$ ) や分子量が極端にかけ離れた組み合わせが多い。しかしながら今回試作した自動エリプソメーターを用いれば、界面厚みが熔融状態(メルト)でリアルタイムで測定可能であり適用範囲も広い。また近年始まった有限要素法を用いた高分子複合材料の弾塑性解析<sup>32)</sup>にエリプソメトリーか

ら得た界面に関する情報を盛り込むことでより精度の高い計算機シミュレーションができ材料設計の応用に関し今後の発展が期待される。

#### 文 献

- 1) Composto, R. J., Kramer, E. J., White, D. M.; *Macromolecules*, **21**, 2580 (1988)
- 2) Rafailovich, M. H., Sokolov, J., Jones, R. A. L., Krausch, G., Klein, J., Mills, R.; *Europhys. Lett*, **5**, 657 (1988)
- 3) Jordan, E. A., Ball, R. C., Donald, A. M., Fetters, L., Jones, R. A. L., Klein, J.; *Macromolecules*, **21**, 235 (1988)
- 4) Witlow, S. J., Wool, R. P.; *ibid*, **22**, 2648 (1989)
- 5) 雪岡, 長戸, 井上; “高分子討論会予稿集”; **38** (10), 3512 (1989)
- 6) 実験物理学講座 “表面・微粒子”, 共立出版
- 7) 秋山, 井上, 西; “ポリマーブレンド”, シーエムシー
- 8) 川口, 三宅, 加藤, 高橋; “高分子論文集”, **38**(5), 349 (1981)
- 9) McCrakin, F. L., Colson, J. P.; “Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films”, Passaglia, E., Stromberg, R. P., Kurger, J., Ed; National Institute of Standards and Technology Miscellaneous Publication, No. 256 U. S. GPO, Washington, D. C., p. 61 (1964)
- 10) Brandrup, J.; Immergut, E. H., Eds. “Polymer Handbook”; 2nd ed.; Wiley: N. Y. (1975)
- 11) Aoki, Y.; *Macromolecules*, **21**, 1277 (1988)
- 12) Fowler, M. E.; Barlow, J. W.; Paul, D. R.; *Polymer*, **28**, 2145 (1987)
- 13) Fowler, M. E., Barlow, J. W., Paul, D. R.; *Polymer*, **28**, 1177 (1987)
- Suess, M., Kressler, J., Kammer, H. W.; *Polymer*, **28**, 957 (1987)
- 井川, 植村, 細田, 野村, 児島, 近石, 雨宮; “高分子討論会予稿集”, **38**(12), 4131 (1989)
- 丸田, 大永, 井上; “高分子討論会予稿集”, **38**(10), 3563 (1989)
- 14) Yukioka, S., Inoue, T.; *Polymer Communication* (submitted)
- 15) Brochard, F., Jouffroy, J., Levinson, P.; *Macromolecules*, **16**, 1638 (1983)



- 16) 長戸, 井上, 雪岡; “高分子年次大会予稿集”, II-11-01 (1990)
- 17) Coleman, M. M., Painter, P. C.; *Appl. Spect. Rev.*, **20**, 255 (1984)  
Painter, P. C.; Park, Y., Coleman, M. M.; *Macromolecules*, **22**, 570 (1989)
- 18) Paul, D. R.; Barlow, J. W., *Polymer*, **25**, 487 (1984)
- 19) Nishimoto, M.; Keskkula, H.; Paul, D. R., *Polymer*, **30**, 1279 (1989)
- 20) 発表予定
- 21) Finerman, T., Crist, B.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **25**, 2283 (1987)
- 22) Bachus, R., Kimmich, R.; *Polymer*, **24**, 964 (1983)
- 23) 雪岡, 長戸, 井上, “高分子年次大会予稿集”, II-11-02 (1990)
- 24) Helfand, E., Tagami, Y.; *J. Chem. Phys.*, **56**, 3592 (1972)
- 25) Broseta, D., Fredrickson, G. H.; Helfand, E., Leibler, L.; *Macromolecules*, **23**, 132 (1990)
- 26) Meier, D. J.; Inoue, T.; “高分子討論会 (第24回) 予稿集” S6F05, p. 293 (1975)
- 27) Hashimoto, T., Shibayama, M., Kawai, H.; *Macromolecules*, **13**, 1237 (1980)
- 28) Paul, D. R., Newman, S.; Eds. “Polymer Blends Vol. 1”, Chap. 6 p. 243, Academic Press, N. Y. (1978)
- 29) Kim, Y. H., Wool, R. P.; *Macromolecules*, **16**, 1115 (1983)
- 30) de Gennes, P. G.; “Scaling Concept in Polymer Physics”, Cornell University Press, N. Y. (1979)
- 31) Fowler, M. E., Barlow, J. W., Paul, D. R.; *Polymer* **28**, 2145 (1987)
- 32) 福井, 雪岡, 井上; “高分子討論会予稿集”, **38**(12), 4191 (1989)  
菊池, 福井, 岡田, 井上; “第3回エラストマー討論会要旨集”, **B-14**, 123 (1989)



著者

氏名 雪岡 聡

Satoshi YUKIOKA

入社 昭和60年4月1日

所属 研究本部

高分子研究所

第2研究室