分子量および分子量分布

上 出 健 二

1. はじめに

繊維の物性は分子量などの分子特性と繊維の製糸条件によって決定される。例えば、たとえ製糸条件が全く同一であっても得られる繊維の物性は分子量によって大きく変動する^{1,2)}。だから、いわゆる便覧³⁾などにのっている繊維の応力-歪曲線などは科学的データとしてはあまり意味がなく、たまたま市販の（それもあ一種類の）繊維の応力-歪関係を示すのにすぎない。この点は多くの繊維科学者および繊維工学者によって見過ごされているように見える。実用的性能を持つ衣料および産業用途の市販繊維の重量平均分子量 $\bar{M}_w$ は普通数万～数十万の範囲にある。特に三大合繊であるナイロン、ポリエステルは数万、ポリアクリロートリルは 10 万台である。繊維の平均分子量が 1 万以下や 50 万以上などということはほとんどない。

高分子は同族体の混合物である。だから、同族体の混合の仕方によって分子量分布が異なる。繊維も当然分子量分布を持つ。しかも、繊維材料としての高分子の分子量分布は製糸工程中において著しく変化する。繊維の物性や製糸性能は分子量分布にも密接に関係する⁴⁾。

最近の 3 年間に繊維学会誌に報告された論文について、研究対象の繊維材高分子の分子量および分布が記載されているかどうかを調べてみた。ただし、この場合、分子特性の寄与が明らかに小さいと考えられる紡織、紡績分野の論文は除外した。この結果、全論文 (134) のうち僅か 16% だけが粘度平均分子量 $\bar{M}_v$ を記載しているだけで、数平均分子量 $\bar{M}_n$ は一篇のみ、他種の平均分子量にいたっては皆無である。この事実は現在では繊維の分子設計はまだ全く不可能であることを意味する。今後少くとも分子量についての記載はぜひ必要である。

高分子の分子量と分子量分布についての基礎概念は高分子化学とほとんど同じ長さの歴史を持つ。だから、高分子と名の付く概説書、入門書にはかならず平均分子量と分子量分布の定義が解説されている。しかし、分子量

や分子量分布の測定技術や高分子物性との関連性がすでに完全に確立しているわけではない。これらの技術の確立は現在でも高分子溶液研究の主たる研究対象となっている。このことは例えば、高分子学会には「分子量と分子量分布委員会」が設置されていること、および最近でも高分子のキャラクタリゼーションについての進歩総説や論文集が相ついで出版されていることから理解される。本講座では測定法の簡単な原理と最近の測定装置について概説する。

2. 分子量

2.1 平均分子量の定義

いま高分子同族体のうち、分子量 M_i の大きさのものの分子数 N_i をとすると、 $\bar{M}_n$ 、 $\bar{M}_w$ および $\bar{M}_v$ はそれぞれ次式で定義される。

$$\bar{M}_n = \sum M_i N_i / \sum N_i \quad (1)$$

$$\bar{M}_w = \sum M_i^2 N_i / \sum M_i N_i \quad (2)$$

$$\bar{M}_v = (\sum M_i^3 N_i / \sum N_i)^{1/3} \quad (3)$$

ここで、 a は Mark-Houwink-Sakurada 式 (いわゆる粘度式)

$$[\eta] = K_m M^a \quad (4)$$

($[\eta]$ は固有粘度) の係数である。拡散法、沈降法などを利用して得られる平均分子量も (3) 式に類似の関係式で表現される。(1)、(2) 式と (3) 式との間の本質的な違いは、前者が測定に利用される溶媒の性質に無関係である ($\bar{M}_n$ 、 $\bar{M}_w$ を熱力学的平均分子量という場合もある) のに対し、後者は溶媒の性質によって (a が 0.5～1.0 の範囲で変化するため) 変化する (これを流体力学的平均分子量という場合もある)。上述の分子量の間には

$$\bar{M}_n \leq \bar{M}_v \leq \bar{M}_w \quad (5)$$

が成立するが、 $\bar{M}_v$ は $\bar{M}_w$ に近い。

$\bar{M}_n$ は膜滲透法、蒸気圧滲透法 (VPO)、沸点上昇法、末端基定量法などによって決定される。 $\bar{M}_w$ は光散乱法、超速心法によって評価される。

2.2 膜滲透圧計

溶媒は自由に通過させるが、溶質は全然通さないような半透膜で仕切られた、濃度 C の溶液と純溶媒とが熱力学的平衡にある時、両相の間に圧力差 (滲透圧) π が生ずる。 π は溶質の $\bar{M}_n$ と次の関係にある。

$$\pi/C = RT \{1/\bar{M}_n + A_{20}C + \dots\} \quad (6)$$

Molecular Weight and Molecular Weight Distribution.

KENJI KAMIDE

旭化成工業(株)繊維加工研究所・主任研究員, 兼同社開発部主任企画員 (理博)

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 $A_{2,0}$ は膜渗透圧法による第2ビリアル係数である。 π/C を C の関数として測定し、グラフにすれば、 $C=0$ における π/C 軸は $RT/\bar{M}_n$ となる。 π が分子量に依存することはすでに80年以前にVan't Hoffによって導かれた。しかし、膜渗透圧法が分子量測定法として実用化されたのは約20年前であり、信頼できる装置が開発されたのはここ数年のことである。膜渗透圧法の問題点をまとめると、(1)溶媒分子だけは自由に通過させるが溶質分子は完全に通さないような理想的な半透膜は現実には存在しない。このため、常に極めて低分子量成分が純溶媒側に通過してしまう。(2)耐溶媒性にとり、高温(100°C以上)でも長時間にわたって使用可能な半透膜がまだ開発されていない(最近、非セルロース系の膜も市販され始めている)。(3)少くとも10⁻³°C以下にまで温度制御される必要がある。(4)溶媒の粘度が高いと(例、メタクレゾール、フェノール)、 π が平衡値に到達するのに非常な長時間を必要とする。

古典的な測定装置としては、Zimm形、Zimm-Meyer-son形、Fuoss-Mead形が一般的である。国内でも市販されている。これらの装置はManual Osmometryと

いう名で総括的に呼ばれることがある。共通の欠点はかなり大きな体積の液体が膜を通過しなければならないことである。最近、膜渗透圧計の自動測定の試みが盛んになり、Hewlett Packard社のMembrane Osmometer Model 500、Melabs社のCSM-1(または、CSM-2)Recording OsmometerやKnauer社のElectronic Membrane Osmometerなどが市販されている。このうち、Hewlett Packard 500 seriesとMelabs CSM-1の装置の概念図を第1図と第2図にしめす。第1図では、渗透圧を生ずると溶媒が上側の溶液側へ流れようとする。すると溶媒セル中の空気泡が動く、これが光電管の光量の変化を引き起し、次いでサーボモーターを作動させて溶媒側に圧力変化を与え、溶媒の流れを止める。平衡に達するのは通常10min以内といわれる。第2図では、渗透圧が生ずると溶媒側に負圧がかかる。この圧力が溶媒の底側につけてあるステンレス膜をわずかに変位させる。変位をストレインゲージで読み取る。Knauer渗透圧計はMelabs社のそれと原理が類似している。高分子の末端基などの特性基が溶液の渗透圧に大きく影響する場合がある(例、ポリアクリロニトリル)。

2.3 蒸気圧渗透圧法

それ自身では蒸気圧を全く持たない溶質を溶解した溶液の液滴と純溶媒の液滴とを同時に同じ温度の純溶媒の飽和蒸気中に静置すると、溶液の液滴表面へ溶媒蒸気が凝縮し、溶液滴は升温する。蒸気圧渗透圧法(VPO)は、溶液と純溶媒の蒸気圧の差をこのようにして温度差に変換して、温度差 ΔT と $\bar{M}_n$ との間に成立する次の関係を利用して $\bar{M}_n$ を評価する方法である。

$$\Delta T/C = K_s \{1/\bar{M}_n + A_{2,0}C + \dots\} \quad (7)$$

ここで、 K_s は較正係数といわれるもので、上出ら⁹⁾によると

$$K_s = \frac{K_e}{1 + \left(\frac{RT_s^3}{\Delta H} \right) \left(\frac{k_1 A_1 + k_2 A_2}{k_3 A_1 P_0(T_s) \Delta H} \right)} \quad (8)$$

$$K_e = RT_s^3 V_0 / \Delta H \quad (9)$$

与えられる(T_s 溶媒温度(K)、 ΔH は溶媒の凝縮熱、 k_1, k_2 は気相/液相、液相/固相間の表面伝熱係数、 k_3 は溶媒蒸気分子の物質移動係数、 A_1 は溶液滴の表面積、 A_2 は溶液滴と温度検出部との間の接触面積、 $P_0(T_s)$ は温度 T_s における純溶媒の蒸気圧、 V_0 は溶媒のモル体積)。測定原理図を第3図にしめす。 $\Delta T/C$ 対 C プロットの $C=0$ におけるタテ軸の切片が $K_s/\bar{M}_n$ を与える。

溶液と溶媒との間の蒸気圧差が温度差を生ずることは1913年にReedによって発見された。この原理を利用して低分子化合物の分子量を測定しようと

第1図 Hewlett Packard 社Membrane Osmometer 500の概念図

第2図 Melabs CSM-1 Recording Osmometer の概念図

第3図 蒸気圧浸透圧測定装置の原理図

第4図 日立—Perkin Elmer 分子量測定装置 115 型の概念図

する試みは 1930 年代に幾人かの研究者によって発表されている。VPO が高分子化合物の分子量測定に利用され始めたのは 1960 年代に入ってからである。

(7) 式の $A_{2,0}$ は VPO 法による第 2 ビリアル係数であって、一般には膜浸透圧法の $A_{2,0}$ とは一致しない^{6,7)}。また雰囲気蒸気が飽和していなくても (じつは市販の装置のほとんど大半は飽和していない)、(7) 式は近似的に成立する⁸⁾。今までは $K_s = K_e$ と仮定した計算が非常に多いが、 $K_s < K_e$ である⁹⁾。VPO の特徴は、(1) 測定に必要な試料量が少ない。(2) 短時間に測定可能である。(3) 膜浸透圧法の場合のように低分子量溶質が溶媒に移動することはない。一方、この方法の欠点は (1) 分子量の絶対測定はできない。したがって、校正物質を利

用する必要がある。(2) K_s の分子量依存性が存在する場合のデータの解析法が確立していない。(3) ΔT は試料中の不純物や未反応モノマー量の影響を顕著に受ける。

現在市販されている装置としては、日立製作所製日立—Perkin Elmer 分子量測定装置 115 形、Hewlett-Packard 社製 Mechrolab 302 形蒸気圧浸透圧計などがある。前者の概念図を第 4 図に示す。

沸点上昇法、氷点降下法も原理的には VPO と同じであるので詳細は省略する。

市販の VPO の装置の測定可能な最高分子量は約 2 万であるが、試作の装置では 16 万までの $\bar{M}_n$ の測定に成功したという報告⁹⁾もある。この方法の限界を充分理解しておれば、膜浸透法では測定できないような低分子量領域 (約 1.5 万) の $\bar{M}_n$ 測定法として非常に有効である。

2.4 末端基定量法

末端基定量法は分子鎖の末端が定量的に官能基からなり、分岐がないことがあらかじめ確実にされている場合に、その官能基を化学的に定量することによって $\bar{M}_n$ を評価する有効な方法である。このためには、測定試料の重合方法とその機構が前もって判って、いとしても重合後に熱的、機械的作用を受けて末端基が変化してないことが保証されている必要がある。だから、一般の市販の試料 (繊維) の $\bar{M}_n$ の決定には適用できない場合が多い。ただし、重縮合系高分子などのあるものは他の方法で分子量を決定することが困難であるため、末端基法がしばしば利用される (例、ポリアミド: Saefgen-Flory 法, Waltz-Taylor 法, Griel-Siebe 法, ポリエチレンテレフタレート: Kern-Munk-Schmidt 法, Conix 法, Koepp-Werner 法)。

2.5 光散乱法

高分子溶液に光 (単色光) を照射すると透過光以外に散乱光が検出される (第 5 図)。散乱光の還元強度 R_θ ((11) 度式参照) の角度 θ 依存性を解析すると、分子量、分子鎖の広がり、高分子と溶媒との相互作用などが評価でき

第5図 高分子溶液の光散乱

第6図 Zimm プロットの原理

る。この可能性は最初 Debye (1944) によって示唆された。高分子鎖がガウス鎖とみなされるならば、 R_θ と θ および濃度 C との間には

$$KC/R_\theta = (1/\bar{M}_w) \left(1 + \frac{16}{3} \frac{\pi^2}{\lambda^2} \bar{R}_G^2 \sin^2 \theta / 2 - \dots \right) + 2A_{2,L}C \quad (10)$$

が成立する (ただし、高分子鎖の光学的異性は無視できるものとする)。ここで

$$R_\theta = r^2 i_\theta / I_0 (1 + \cos^2 \theta) \quad (11)$$

$$K = 2\pi^2 n_1^2 (\partial n / \partial C)^2 / N_A \lambda^4 \quad (12)$$

π は円周率 (滲透圧ではない)、 λ は入射光の波長、 $\bar{R}_G^2$ は分子の二乗平均慣性半径、 $A_{2,L}$ は光散乱法による第2ビリアル係数、 r は散乱中心から測定点までの距離、 i_θ は散乱角 θ における散乱強度、 I_0 は入射光強度、 n_1 は溶媒の屈折率、 $\partial n / \partial C$ は溶液の屈折率の濃度依存性、 N_A はアボガドロ数である。

n_1 , $\partial n / \partial C$ をあらかじめ別の方法で測定しておけば、(12)式の K は計算できる。 R_θ も容易に決定できるから、 KC/R_θ を $((\sin^2 \theta)/2 + kC)$ に対してプロットすれば、第6図に示すような図が得られる。ここで、 k は任意の定数で普通 100 とか 1000 が選ばれることが多い。 $\lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{\partial n}{\partial C}$

KC/R_θ は $1/\bar{M}_w$ を与える。

光散乱法は $\bar{M}_w$ の絶対測定法であるが、測定上いろいろな困難な問題点がある¹⁰⁾。例えば、(1) 溶液の光学的精製、(2) 装置内部の迷光の除去 (特に、Fresnel 反射および背面反射¹¹⁾)、(3) 溶液の蛍光の除去¹²⁾、(4) 溶質および溶液の偏光解消度の補正などまだ完全には解決していない。繊維高分子材料のうち、ナイロン6、ポリエチレンエフタレートなどの光散乱測定技術はまだ確立していない。その原因として、(1) 重縮合型分子であるため分子量が比較的小さい (したがって、散乱強度が小さい)。(2) 一般にはこの種の高分子は特殊な溶媒 (高

粘度溶媒、混合溶媒、腐しよく性溶媒など) にしか溶解しない。(3) 溶液の精製が特に困難である。最近内山ら^{13,14)}は光散乱測定装置の試作を行ない、測定精度の向上に成功した。前述の中田、三宅らの背面反射の除去の工夫¹¹⁾も現在の市販装置の性能向上に有効である。

市販の装置として、島津製作所製島津光散乱光度計 PG 21 形、同 DL 10 形などが最も普及している。最近、Sofica 50000 形も輸入されている。市販の装置の最近の傾向は、(1) 溶液の少量化、(2) 光学的精製用の容器をそのまま光散乱に利用する。(3) セルを屈折率が類似している溶媒に浸漬する (小角の測定)、(4) 散乱角度の自動送り、(5) R_θ ないし Zimm プロットの自動計算化と Zimm プロットの直線からのズレの補正¹⁵⁾、(6) $\bar{M}_w$ の直接算出 (電算機の on line system)、(7) 高温測定用の工夫¹⁶⁾などである。

2-9 溶液粘度法

溶液粘度法は古くから最も広く利用されている分子量測定法である。この方法は高分子溶液の粘度が純溶媒の粘度よりも著しく大きく、しかも溶質の分子量に依存する事実を利用している。固有粘度 $[\eta]$ は次式で定義される。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{sp}/C \quad \text{または} \quad [\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\ln \eta_r)/C \quad (13)$$

ここで、

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta/\eta_0) - 1 \quad (14)$$

η は溶液粘度、 η_0 は純溶媒の粘度。

(13)式は結局 η_{sp}/C の濃度依存性として次式を仮定すれば容易に導かれる (詳細省略)。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + k[\eta]^2 C + k^2[\eta]^3 C^2 + k^3[\eta]^4 C^3 + \dots \quad (15)$$

したがって、 η_{sp}/C 対 C プロットまたは $(\ln \eta_r)/C$ 対 C プロットから (前者を Huggins プロット、後者を Kraemer プロットという) $[\eta]$ が決定される。これら以外の $[\eta]$ の評価法も数多く提案されている (例、 C/η_{sp} 対 C プロット¹⁷⁾) が、上述の2法が最も一般的である。

このようにして得られた $[\eta]$ を (4) 式に代入すれば $\bar{M}_w$ が求められる。(4)式の係数 K_m, a は高分子/溶媒の組合せ、温度および試料の分子量分布がきまるとおのおの定数となる。 K_m, a の各種高分子/溶媒系に対する値はハンドブック¹⁸⁾などに詳しくまとめられている。この場合(14)式の η の正確な決定は意外と困難である。例えば、(1) ずり速度依存性 (極低ずり速度測定用粘度計としては毛細管形は不適当で、回転粘度計¹⁹⁾が適している) や (2) 運動エネルギーなどの補正に細心の注意を払う必要がある。得られる $\bar{M}_w$ は、利用する (4) 式の係数によって変わる。だから、粘度法によって $\bar{M}_w$ を計算

する場合に基礎とした(4)式を明記しておかなければならない。(4)式は一種の経験式であるから、(4)式の K_m, a を決定するのに利用した試料の分子量範囲以外にまでその式が適用できる保証はない。

粘度計として一般に毛細管粘度計が使用されていて、Ostwald 形、Cannon-Fenske 形、Ubbelohde 形などが普及している。このうち、Ubbelohde 形が機能的に最も優れている。最近粘度測定を自動化する試みも盛んで²⁰⁾いく種類かの市販品もある(例、Sofica の“Viscometric”, Hewlett Packard 社 (Mecerolab division) Auto-Viscometer 5901 形)。これらはいずれも粘度既知の標準液体の一定量の流下に必要な時間(いわゆる、落下秒数)と未知粘度の溶液の η それから後者のを算出しようとするものである。 $[\eta]$ と Bulk の溶融粘度(Melt flow index)の分子量依存性の違いを利用すると、同一 Melt flow index における $[\eta]$ の大きさが分子量分布の目安を与える²¹⁾。 $[\eta]$ はこのように高分子(繊維)の特性づけに高い実用価値を持つ。

3. 分子量分布

3.1 溶解度を利用する分別法

分子量分別は2つの目的を持つ。その一つは原試料の分子量分布を評価すること (Analytical fractionation), 他の一つは分別物を利用して他の研究に利用すること (Preparative fractionation) である。最も広く利用されている分子量分別法は高分子の溶解度の分子量依存性を利用する方法である。溶液の温度を段階的に低下させるか、溶液に沈殿剤を加えるかして2相分離を起こさせて、そのうちの高分子濃厚相を沈殿させる(分別溶解法では高分子稀薄相を分離沈殿させる)逐次分別沈殿法が最も一般的である。最近分別沈殿法についての厳密な理論的検討が電子計算機を利用することによって可能となった²²⁻²⁴⁾。この結果によると、なるべく分別の幅の狭い分別区分を得るには、初濃度を下げるのは有効であるが、分別区分数を増すのはあまり有効ではない。分別区分の重量と $\bar{M}_w$ (または $\bar{M}_n$)を利用して原試料の分布を推定するためには、Schulz の方法や上出の方法が提案されている。逐次分別沈殿法は、(1)分別区分に低分子量成分が含まれる(いわゆる“すそ効果”), (2)分別操作がめんどろで時間がかかるなどの欠点がある。しかし、(1)容易に大型化ができる、(2)装置が安価であるなどの優れた特徴もある。逐次分別沈殿法の改良法²⁵⁾や逐次分別溶解法²⁶⁾や積分分別沈殿法²⁷⁾なども検討されている。理論計算の結果の妥当性は実験によっても確かめられた²⁸⁾。

3.2 カラム分別法

カラム分別法は約 10 年前より普及した方法である。この方法は、あらかじめ不活性な担体上に高分子を沈着させておき、(1)その後溶媒力を異にする溶媒で順次溶出するか、(2)温度をいろいろ変えて溶媒組成一定で順次溶出する、または(3)カラムに温度勾配をつけておいて(上部加熱、下部冷却)溶出させる(温度勾配法)方法である。カラムの担体としてガラス球(直径 0.2~0.05 mm)やセライトが利用される。

カラム分別法の特徴は(1)分別に要する時間が比較的

第7図 GPC の測定原理

第8図 GPC 装置の概念図

短かい（1日程度），（2）分別操作にそれほどの熟練を必要としない，（3）装置もそれほど高価ではない（数十万円），欠点は（1）試料量を増すのは困難である（せいぜい数十g），（2）分別機構が不明であるなどがある。

3.3 ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC)

最近急速に普及し始めたのが GPC である。GPC 測定 の原理の概念図を第7図に示す。つまり，カラムの中に 孔径がほぼ均一の架橋高分子ゲルが充填されている。高 分子溶液をカラム中に流すと，先づ分子量の小さな成分 がゲルの孔の中に落ち込む確率は大きい，高分子量成分 はその確率は小さい。その結果，高分子量成分が最も 速くカラムの底から流出し，分子量が低下するほど流出 速度は遅くなるから流出時間が分子量の関数となる。流 出液中の高分子濃度は屈折率変化に比例する。結局，流 出時間と屈折率変化の両方を同時に測定すると分子量分 布が得られる（第8図）。この方法は Moore によって 1964 年に考案された。GPC 法は（1）非常に微量の試料 （0.01～1 g）ですむ，（2）測定時間が短かい（200～200 min）等の特徴を持つ。しかし，一方（1）測定可能な高 分子および溶媒の種類がまだ制約されている，（2）分別 機構の詳細が不明である，（3）較正曲線作成が困難であ る，（4）データの解析法が確立していない。

表 1 各種分子量測定法の特長

平均分子量	測定法	分子量範囲	測定の難易度	測定所要時間 (一濃度あたり)	装置の価格 (概算)
$\bar{M}_n$	膜 滲 透 圧 法	$10^4 \sim 10^6$	普 通	数 min～1 hr	Hewlett Packard Model 500 250 万 Melabs CSM-1 200 万 Knauer 120 万
	蒸気圧滲透圧法	$10^2 \sim 2 \cdot 10^4$	易	数 min～10 min	日立-Perkin Elmer 分子量測 76 万 定装置 115 形 Hewlett Packard 302 形 180 万 Knauer 100 万
	末端基定量法	$10^2 \sim 5 \cdot 10^5$	普 通	数 min	特別に必要なない
$\bar{M}_w$	光 散 乱 法	$10^4 \sim 10^7$	難	—	島津 PG 21 (自動送り, 記録式) 375 万 島津 DL 10 (本体のみ) 450 万
$\bar{M}_v$	粘 度 法	$10^3 \sim 10^6$	普 通	数 min～10 min	Hewlett Packard Model 5901 185 万 Sofica Viscometric 195 万

表 2 各種分子量分布測定法の特長

測定法	測定の難易度	一試料の分別 所要時間	装置の価格 (概算)	特 長
逐次沈殿分別法 (再分別法を含む)	かなり難	10 day～数 10 day	自作品 (15～50万)	分別区分が直接得られる (すそ効果に注意)
逐次溶解分別法	かなり難	10 day～数 10 day	同 上	同上 (すそ効果は小さい)
カラム分別法	易	1 day～数 day	同上 (25万～70万)	大量分別を行なう場合溶媒コストが無視できなくなる。
ゲル・パーミエーション クロマトグラフィー	易	数 min～数 10 min	島津 GPC 1 A 700 万 Waters GPC 850 万	直接分子量分布曲線に類似の関係が得られる。

見かけの GPC 曲線を得るのは比較的容易である。しかしこれから真の分子量分布曲線を評価するには細心の注意が必要である。

市販の装置として Waters 社のものと、島津製作所製の GPC-1 A とがある。

4. ま と め

前節までで簡単に紹介した各種分子量および分子量分布測定法の特徴を表 1 および表 2 にまとめて示す。紙数の関係で繊維および繊維材料高分子にはあまり一般的ではないと思われる測定法(例, 超遠心法, 熱拡散法)にはふれなかった。

文 献

- 1) 上出健二, 望月サカエ, 池田佐喜男: 繊維誌, 23, 578 (1967)
- 2) 上出健二: 繊維誌, 26, 1 (1970)
- 3) 例えば, 繊維学会編; 繊維便覧(原料編) p. 203, 表 2-13, 丸善 (1969)
- 4) 上出健二: 高分子工学, 第 4 巻, I, 地人書館 (1967)
- 5) 上出健二, 真田昌彦; 高化, 24, 751 (1967)
- 6) K. Kamide; 高化, 25, 648 (1968)
- 7) K. Kamide, K. Sugamiya, C. Nakayama; *Makromol. Chem.*, 132, 75 (1970)
- 8) K. Kamide, K. Sugamiya, C. Nakayama; *Makromol. Chem.*, 133, 101 (1970)
- 9) W. Simon; *Helv. Chim. Acta.*, 50, 2193 (1967)
- 10) J. Schulz, E. Gruber, G. Warnecker, H. Pippan; *Acta Physica Austriaca*, 26, 211 (1967)
- 11) M. Nakata, Y. Miyake, H. Yamasaki; *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan*, 11, 9 (1968)
- 12) 上出健二, 小林秀彦, 宮崎幸雄, 中山暢三; 高化, 24, 649 (1967)
- 13) H. Utiyama, N. Sugi, M. Kurata, M. Tamura; *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 46, 77 (1968)
- 14) H. Utiyama, N. Sugi, M. Kurata, M. Tamura; *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 46, 198 (1968)
- 15) W. A. Bryce; *Polymer*, 10, 804 (1969)
- 16) C. J. Stacey, R. L. Arnett; *J. Polymer Sci.*, A2, 167 (1964)
- 17) O. F. Solomon, B. S. Gotbesman; *J. Appl. Polymer Sci.*, 12, 971 (1968)
- 18) 例えば, J. Brandrup, E. H. Immergut (eds.); *Polymer Handbook*, Intersci. Pubs. (1966)
- 19) Y. Yamagata; *Rept. Progr. Polymer Phys. Japan*, 12, 61 (1969)
- 20) G. Meyerhoff; *Makromol. Chem.*, 118, 265 (1968)
- 21) H. M. Quackenbos; *J. Appl. Polymer Sci.*, 13, 341 (1969)
- 22) 上出健二, 小川勉, 真田昌彦, 松本万亀子; 高化, 25, 440 (1968)
- 23) 上出健二, 小川勉, 松本万亀子; 高化, 25, 788 (1968)
- 24) K. Kamide, C. Nakayama; *Makromol. Chem.*, 129, 289 (1969)
- 25) K. Kamide, T. Ogawa, C. Nakayama; *Makromol. Chem.*, 135, 9 (1970)
- 26) K. Kamide, K. Sugamiya; *Makromol. Chem.*, 印刷中
- 27) K. Kamide, T. Ogawa, C. Nakayama; *Makromol. Chem.*, 132, 65 (1970)
- 28) K. Kamide, K. Sugamiya, T. Ogawa, C. Nakayama, S. Baba; *Makromol. Chem.*, 135, 24 (1970)

参考文献

A) 一般的測定原理についての解説書

- 1) P. J. Flory; *Principles of Polymer Chemistry*, Chapt. VII, Cornell Univ. Press (1953)
- 2) 斎藤信彦; 高分子物理学, 第 4, 5, 6 章, 裳華房 (1959)
- 3) 高分子学会編; 高分子工学講座, 4 (I), 地人書館 (1967)
- 4) 中島章夫, 細野正夫; 高分子の分子物性(上, 下) 第 6, 7, 10, 14 章, 化学同人 (1969, 1970)

B) 測定方法についての解説書

- 5) 日本化学会編; 実験化学講座 8, 高分子化学(上) 丸善 (1956)
- 6) 高分子学会編; 高分子実験学講座, 重合度の測定, 共立 (195)
- 7) 中垣, 稲垣編; 光散乱実験法, 南江堂 (1965)
- 8) M. J. R. Cantow (ed.); *Fractionation of Polymers*, Academic Press (1967)

C) 最近の進歩についての解説書, 総説, 論文集

- 9) J. Mitchell, Jr., F. W. Billmeyer, Jr. (eds.); *J. Polymer Sci.*, C, 8 (1965), Analysis and Fractionation of Polymers, Intersci. Pubs.
- 10) D. McIntyre (ed.); *Characterization of Macromolecular Structure*, National Academy of Sciences (1968)
- 11) 高分子: 17, 第 200 号 (1968)
- 12) H. Determann; *Gel Chromatography*, Springer-Verlag (1968)
- 13) K. A. Boni, F. A. Sliemers (eds.); *Appl. Polymer Symposia 8, International Symposium on Polymer Characterization*, Intersci. Pubs. (1969)
- 14) C. A. Lucchesi (ed.); *Applied Polymer Symposia 10, Analysis and Characterization of Coatings and Plastics*, Intersci. Pubs. (1969)
- 15) 上出健二: 第 18 回高分子夏期大学テキスト (1970)
- 16) *Gel Permeation Chromatography (Seminar Proceeding)*, Waters Associates Inc. (年に 1 ~ 2 回行なわれる国際セミナーの論文集, 毎回出版されている)
- 17) M. Kerker; *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*, Chapt. 8, Academic Press (1969)