サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)など による高分子特性の解析手法について

高 取 永 一

Molecular Characterization of Polymer through SEC and Other Several Methods

Eiichi TAKATORI(Tosoh Analysis and Research Center Kasumi 1-8, Yokkaichi, Mie 510-8540, Japan Mail address: analysis@tosoh-arc.co.jp)

Fractionation technique is very significant for the polymer analysis. Several methods were proposed, SEC(Size Exclusion Chromatography), FFF(Field Flow Fractionation), Electrophoresis, Hydrodynamic Chromatography, MTF(Molecular Topology Fractionation), and so on. In these methods SEC is the most general. This report reviews about concepts of separation mechanism, sources of analytical error, detectors, and analysis examples of SEC.

Key Words : Fractionation, SEC, Detector, Light Scattering, Viscometry, Mass Spectroscopy

1. 緒 言

高分子の分子特性解析に際し、分子量などで分別する必要があり、多くの方法がある。最も良く知られた方法は、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC, GPCともいう)である。本報では、主な分別法を紹介した後、SECの分離機構、分析精度への影響因子、検出器、および高分子の分析例についてまとめた。

2. 分子分別の方法について

これまでに提案された、主な分別の手段は表1に示した通りである。

SECは、液体クロマトグラフィーの一種で、分子サイズにより分別する^{1, 2)}。図1に有孔充てん材を用いた場合のモデルを示した。SECでは、クロマトグラフにおける固定相と移動相の間の分配をコンホメーションエントロピーによる熱力学的な平衡現象と考える。

フィールド・フロー・フラクショネーションFFF(field flow fractionation)は、試料を流動場などの中を通過させて分別する³⁾。図2に一例を示した。ポリエチレンの超高分子量成分の分別には、SECよりも流動場でのFFFが優れるとされる⁴⁾。

電解質高分子の場合、電気泳動による分別も可能であるが、分岐の有無での分別は不可能との指摘がある⁵⁾。

流体力学的クロマトグラフィー(hydrodynamic chromatography)は、キャピラリー内の層流の線速度の相違を利用した分別である^{6, 7)}(図3参照)。

モレキュラー・トポロジー・フラクショネーションMTF(molecular topology fractionation)^{5, 8, 9)}は、高分子とカラム充てん材とのからみ合いによる溶出遅延を利用した方法である。溶出体積の大きい低分子量の直鎖成分とからみ合いによって溶出遅延を起こした分岐成分が同時溶出した後、SECによりサイズ分別する。de Gennes¹⁰⁾やMuthkmar¹¹⁾による理論を基に提案された。MTFは、分子量分布の狭い高分子量の星型分岐成分と直鎖状成分との分離に有利である¹²⁾。ただし、臨界分子量以下では流体力学作用が支配的になってしまうため、分岐成分を分離できない。

この他、溶媒にポリマーを添加するエリ्यूエントSEC¹³⁾、ポリマーブラシを応用したSEC^{14, 15)}、結晶性高分子の融点の相違を利用した分別方法であるTREF(temperature rising elution fractionation)がある¹⁶⁾。また、比較的多量の分別試料を得る方法に、高浸透圧クロマトグラフィーHOPC(high osmotic pressure chromatography)が知られる¹⁷⁾。

高取 永一；(株)東ソー分析センター管理部部長四日市市駐在(〒510-8540 三重県四日市市霞1-8)。平成元年京都大学大学院工学研究科工業化学専攻修了。同年、東ソー(株)入社。平成13年2月(株)東ソー分析センター四日市事業部、解析G課長、同検査G課長を経て、平成19年12月より現職。専門は、レオロジー、高分子物性分析。日本ゴム協会編集委員。

表1 分別の方法

分別の方法	分別の原理
サイズ排除クロマトグラフィー SEC, size exclusion chromatography	高分子のコンホメーション・エントロピーによる固定相と流動相の分配平衡による。
フィールド・フロー・フラクショネーション FFF, field flow fractionation	電磁場, 重力場, 流動場の中に試料を通過させる。
電気泳動 electrophoresis	電位差により分別する。
流体力学的クロマトグラフィー hydrodynamic chromatography	キャピラリーの層流では, 径により溶媒の速度が異なることを利用する。分離物質が数十から数分の1程度の大きさを持つ必要がある。
MTF molecular topology fractionation	カラム充填材との“からみ合い”の効果により, 分別する。分岐高分子の分別に有効である。
TREF temperature rising elution fractionation	融点の違いを利用して, 結晶性の高分子, 主にポリオレフィンを分別する。

図1 SECのモデル

固定相を貫通路が空いた充填材と仮定する。高分子が大きくなると、変形しない孔に入れなくなる。

図2 フィールド・フロー・フラクショネーション FFF

平行平板の間を流れる粒子の進行方向に垂直に、速度 V の直行する流れを加えると粒子は底板に向かい沈降する。しかし、粒子の大きさが小さいほどブラウン運動が激しいため、底から離れ易い。平行平板の中心部ほど流速が早いので、小さい粒子から排出される。

3. SEC について

最近の注目点は、オリゴマー分析、高速性、多検出器、多次元分離システムである¹⁸⁾。オリゴマーの定量には、排除限界分子量が500から1,000以下のカラムが必要である¹⁸⁾。オリゴマー分析の注意点は、負の比粘度である¹⁹⁾。高速化SECの分離性能は報告例がある²⁰⁾。さらに、多角度光散乱計 MALS (multi-angle light scattering)、示差粘度計 DV (differential viscometer)、示差屈折率計 RI (differential refractometer) の同時使用に加え、動的光散乱検出器 DLS (dynamic light scattering) の使用例も多い¹⁸⁾。最後に、多次元分離システムでは、HPLC の化学的性質に

図3 流体力学的クロマトグラフィー

キャピラリー内の流動では、破線で示すように、キャピラリーの中心部が最も速い。粒子をキャピラリー内部に入れると、小さい粒子ほど管壁に近づきやすく、粒子が流動により与えられる速度は遅くなる。このため、小さい粒子ほど後から排出される。ただし、キャピラリーの径が粒子の径の数倍である必要がある。

よる分離の後、SECによるサイズ分別を行うのが普通で、逆の順番で行うことはまず無い¹⁸⁾。

4. SEC による分別について

SEC では固定相と移動相の間で熱力学的平衡を仮定する。この際、濃度平衡係数 (分配係数) は、固定相の濃度 c_s と移動相の濃度 c_m から $K_D = [c_s]/[c_m]$ と書ける。一方、分配係数の定義から $V_r = V_m + K_D V_s$ と書ける (ただし、 V_r は溶出体積、 V_m と V_s は各々移動相と固定相への溶離液の浸透体積)。

平衡の仮定から、 K_D は相間の移動に伴うエントロピー変化 ΔS^0 およびエンタルピー変化 ΔH^0 によって $K_D = \exp(\Delta S^0/R - \Delta H^0/RT)$ と書くことができる。ただし、 R は気体定数、 T は絶対温度である。SEC では ΔS^0 が支配し、理想的には温度に依存しない。この観点では、細孔は必要ではない^{14, 15)}。なおこの ΔS^0 は全ての変化を含み、統一的な解釈は未提出である²¹⁾。

4.1 ユニバーサルキャリブレーション

SEC では、溶出体積 V_r に対し、固有粘度 $[\eta]$ と分子量 M の積 $[\eta]M$ をプロットすると、ポリマーの種類、形状によらず同一線上に乗るユニバーサルキャリブレーションが広く知られている²²⁾。一方、 $[\eta]M$ は、アインシュタインの粘度式 $\eta = (1 + 2.5\phi)\eta_s$ から分かるように高分子の容積

と関係する(ただし, ϕ は溶質の体積分率, η_s は溶媒の粘度). 一方, 高分子を球状と考えた際に得られる容積のパラメーターに, 慣性二乗半径 R_g と流体力学的半径 R_h がある. ユニバーサルキャリブレーションの解析で, R_g と R_h の優劣は, 厳密には決着していないとされていた²³⁾. しかし, 実験的検討²⁴⁾や理論的検討²⁵⁾から, 同種の分岐高分子に対し, R_g よりも R_h が優れたパラメーターであることが明らかにされた. 最近, 櫛形ポリスチレンのSEC-DLSの検討からは, 分子容の表現法としての優劣は, $[\eta]M$, DLSで得られた R_h , R_g の順であるという結果が得られた²⁶⁾. 一方, オリゴマー領域では R_g が $[\eta]M$ よりも良いパラメーターであるというシミュレーション結果も報告されている²⁷⁾. しかし, ポリイソブチレンの樹状ポリマーの特性解析²⁸⁾では, 分岐の影響により分子量が同じであっても分子容が小さくなる現象である縮退が $R_h \cdot M_w$ が $R_g \cdot M_w$ より大きいと報告されている. これが, 分岐高分子の解析では R_g よりも R_h が有利である理由かもしれない.

高濃度でのポリマーの膨潤による R_h の縮退現象は高分子量成分で大きく, 溶出曲線の形状が濃度に影響される^{29, 30)}. カチオン性ポリマーについてもSECでポリマーの分子容の縮退現象は報告されている³¹⁾.

一方, ユニバーサルキャリブレーションが, 分子の形状により成り立たなくなるとの指摘がある³²⁾. しかし, 希薄な高分子溶液中で高分子鎖による溶媒の流れの乱れの程度であるドレイニング効果を考えると一致すると指摘がある³³⁾. すなわち, $[\eta]M/\Phi$ (Φ はフローリー因子)を V_r に対してプロットするとユニバーサルキャリブレーションが成立するというものである. なお Φ は, ドレイニング効果の影響を受け, マーク・ホーウィंक・桜田の式(MHS式)から求めることができる³⁴⁾.

ポリスチレン(PS)換算で得た分子量分布 M_w/M_n と真値との誤差を評価した報告³⁵⁾によると, PSとMHS式のべき数がPSと異なると誤差が大きくなる.

また, SECカラムの細孔のフラクタル次元を用いキャリブレーションを行うと, 分子量分布が正確に得られるとした報告がある³⁶⁾. さらに, ユニバーサルキャリブレーションの応用例として, RI検出器のみのSECを用い, SBSなどの比較的組成分布の狭い直鎖状二元コポリマーの分子量分布の測定法が提案されている³⁷⁾.

4.2 分離機構について

分離機構を扱う際, カラム内で真の分子量分布関数に何らかの作用因子を仮定する立場³⁸⁻⁴⁰⁾と, 移動相と固定相での高分子の吸着と脱着を繰り返してカラム内部を拡散しながら分離する機構を仮定する立場⁴¹⁾がある. 後者の場合, 固定相へ吸着と脱着が確率的に起こると考えて, 分配係数を計算している.

しかし, SECの分離の物理化学的な基礎のあるモデル

はまだ提出されていない⁴²⁾. 細孔の形状を, 無限スリット, 矩形, 円筒, 球形として, 分配係数を吸着現象の理論などから計算する方法が報告されている⁴³⁾.

4.3 分子量計算-換算分子量について

標準試料換算による分子量に標準試料と試料のQ値の比を乗じ, 試料の分子量を得る方法がある^{1, 44)}. Q値とは, 伸張時の鎖長さ単位の分子量である. すなわち, PSのモノマー分子量104を, C-C-Cの長さ, 2.52 Åで除するとPSのQ値が算出できる. 測定と同じ温度でのQ値を用いる必要がある. (C-C結合: 1.54 Å, C-Cの結合角: 110°)

α -オレフィン(trichlorobenzene, TCB, 80 °Cと135 °C)のQ値の報告⁴⁵⁾, ポリエチレンのQ値(*o*-dichlorobenzene 138 °C, 17~17.3)^{45, 46)}, ポリプロピレンのQ値(TCB 130 °C, 26.4)⁴⁷⁾の報告がある. ポリエチレンのQ値は, 分子量に依存せず, 11よりは34-45が適当との報告もある⁴⁸⁾.

4.4 電解質ポリマーにおける添加塩, 溶媒の影響

電解質ポリマーの分子内相互作用による膨潤の影響を抑える添加塩の役割を, クロマトグラムのピーク形状から検討できる⁴⁹⁾. また, 電解質ポリマーや, 非イオン性極性ポリマーは, 添加塩によりイオン強度を高めると $[\eta]M/\Phi$ によりユニバーサルキャリブレーションが可能となるとの報告がある⁵⁰⁾.

4.5 SECを使った分子パラメーターの算出

高分子鎖の持続長さや, らせんみみず高分子鎖モデルのパラメーターのSECを使用した算出法の提案がある^{51, 52)}.

4.6 SECにおける誤差

4.6.1 バンドブロードニングと検出器間体積

SECの誤差の原因は, バンドブロードニング(BB)効果と検出器間の体積(IVD)と検出器セルの体積である. さらに, SECは分子容が同じときに, 同じ V_r で溶出するから, 必ずしも均一な状態で排出されない. 局所多分散性(local polydispersity)の問題が発生する⁵³⁾.

MALSを使用すると, 分子量と慣性半径の関係が同時に得られることを利用したIVDの算出法がある^{54, 55)}.

BB効果とIVDの影響のレビュー⁴²⁾やBB効果の詳細なレビュー⁵⁶⁾によると, BB効果とIVDは相互に関係している. さらに, IVDの補正を単分散の標準試料を用いて濃度検出器と分子量検出器のピーク差から行くと過剰評価になる⁴²⁾. 一方, 濃度検出器と粘度検出器の直列使用で問題は回避できるとの指摘がある⁵⁷⁾. さらにBBは主にカラムで発生し, インジェクターや検出器のセルやカラム間での発生は少ない⁴²⁾. 図4に示したような現象論的分離機構を考えた場合, BBについて, A: 流体力学的作用(乱流効果, 対流効果)による拡散, B: 主に充てん材のすき間で起こるカラム軸方向への拡散, C: 移動相と固定相での吸着脱着過程の三成分に分けて考える⁴²⁾. C項が最も大きく, A項は V_r が大きいときに影響が大きくなる. B項の

図4 カラムの分離機構のモデル図

溶出される移動相と充填材に固定された相（移動相）を考える。試料はカラムの移動相と固定相の間で分配される。カラムが幾つかのプレートから構成されていると考えると、各々のプレートにおいて矢印で示した分配平衡が成り立つと考える。また、移動相にはカラムの充填材のすき間が存在し、溶離液の流れが存在する。

影響は極端に V_r が大きい際にしか問題にならない。C項について、ゲルの細孔での対流効果を考えたモデルがある⁵⁸⁾。このBB効果により単分散試料での分子量分布が過剰に評価されるという指摘がある⁵⁹⁾。

BB効果の観測のため、SECにSECを接続する検討がある⁶⁰⁾。極めて分子量分布の狭い試料の検討によると、全浸透体積に近づくと、BBが大きくなる⁶¹⁾。また、排除限界体積付近や注入量一定で高分子成分でBBが広がることや、高分子鎖同士やカラムの細孔との相互作用や、カラムの中で高分子鎖が孤立するというモデルへの疑問の報告がある⁶²⁾。

ポアソン分布を前提に、カラム軸方向の拡散、縦拡散による分布の広がり の計算結果が報告されている^{63, 64)}。しかし、アニオン重合では分子量分布はポアソン分布よりも広がるという指摘がある⁴²⁾。

SEC-粘度計でのBBやIVDの報告例があり、並列に濃度検出器と併用すると、粘度検出器でBBが出現しやすいが、直列では影響は少ない^{57, 65)}。この他、SEC-粘度計での報告^{54, 66)}やSEC-光散乱-粘度計での報告⁶⁷⁾がある。

4.6.2 SECにおける誤差-測定誤差

SECの測定誤差について、同じ試料を異なる機関に配布し測定を行ってその結果を比較するラウンドロビントテストがポリエチレンに関して行われている⁶⁸⁾。また、森らのポリスチレンなどを用いたラウンドロビン試験の一連の報告もある^{69, 70)}。他にも、SECに関するラウンドロビントテストの結果が公表されている⁷¹⁻⁷³⁾。異なる測定機関の測定ばらつきは、直鎖で分子量分布が狭い試料では約5%以下、分子量分布が広い場合、15%と報告されている⁶⁸⁾。分岐試料では、粘度検出器の使用時にばらつきは20%に達する⁶⁸⁾。ばらつきの原因は、試料の溶解、溶離液の流速、クロマトグラムのベースライン、キャリブレーションの方法、カラムの分離能（理論段数）、試料注入量などがある。なお、SECメーカーの測定者のばらつきがそれ以外の測定者より小さく、装置メンテナンスが重要である⁷²⁾。

5. 使用される検出器

検出器としては、一般的な、示差屈折率計、UV検出器の他、光散乱装置（静的および動的）、差圧粘度計、FTIR（Fourier Transform infrared）、蒸発型FTIR（DSC測定も可能なタイプもある）の使用や、密度計、ICP（inductively coupled plasma）、NMR（nuclear magnetic resonance）、MS（mass spectroscopy）などを検出器とする方法が提案されている。以下で解説する主な検出器は表2に示した。

5.1 静的光散乱

静的光散乱により、分子量や分子径を測定できる。分子量測定には、低角度の測定結果のみで良く、低角度光散乱装置LALS（low-angle light scattering）が提案されている。また分子量を測定する方法としては、RALS（right-angle light scattering）が提案されている。

表2 SECの検出器

	検出方法	測定物性	特徴と注意点	主な参考文献
静的光散乱*1	低角度光散乱装置 LALS : low-angle light scattering	M_w	特に計算が不要。	74
	RALS : right-angle light scattering	M_w	検出強度を得やすい。	75
	TALS : two-angle light scattering	M_w, R_g	分子形状の仮定が必要。	76
	多角度光散乱計 MALS : multi-angle light scattering	M_w, R_g	散乱角0°への外挿が必要。	77
動的光散乱*1	dynamic light scattering	拡散係数 R_h	屈折率増分に敏感。	78, 79
蒸発型光散乱	evaporative light scattering	質量	構造も良く分からない混合物質の検出器として、優れる。	80
差圧粘度計	differential viscometer	比粘度	比粘度が0.01まで正確に測定可能。	81, 82
赤外分光光度計	フローセル型	化学組成	測定の再現性が高い。	83
	蒸発型赤外分光光度計	化学組成	溶媒の影響を受けない。	
誘導結合 高周波プラズマ	ICP : inductively coupled plasma	金属	少量の試料で多数の金属元素を同時分析できる。	84
質量分析装置	mass spectroscopy	分子量 分子構造	分子量が正確に求まる。 分子量分布に弱い。	85
核磁気共鳴装置	nuclear magnetic resonance	化学組成	高感度化には高磁場が必要。	86

*1：屈折率の濃度増分の決定法や検出器間の体積IDVに注意が必要⁸⁷⁾

分子の大きさを見積もるため、2角度での光散乱を測定するTALS(two-angle light scattering)や多角度で光散乱を測定するMALSが提案されている。

注目すべき報告として、SEC-MALSの測定分子量の下限へ挑戦している試みがある⁸⁸⁾。Poly(diisopropyl trimethylene-1,1-dicarboxylate)は、分子量2,500の試料であっても、BB効果の影響により若干高い値をとるが、数平均分子量 M_n はMALDI-TOFMS(matrix-assisted laser desorption ionization - time of flight mass spectrometry)の値と良い一致を示している。注意点は、屈折率の分子量依存性と、第二ビリアル係数による濃度依存性である。

またSEC-MALSの測定をバッチ式の測定と比較し、その測定精度は十分であると報告されている^{87, 89)}。

5.2 動的光散乱

ポリスチレン、ポリエチレン、ポリジメチルシロキサン⁷⁸⁾の検討結果では、TCB溶媒での150℃でのフローセルタイプの動的光散乱測定は、静的測定よりも屈折率増分に敏感で、ポリジメチルシロキサンについてのみ測定可能であった。得られた拡散係数 D はバッチ式で得た値と一致した。また、ポリノルボルネンのトラップ・アンド・フロー方式での測定結果との比較例がある⁹⁰⁾。

R_h 測定において、SEC-DLSでは、屈折率の濃度増分が不足するため、高い濃度で測定が必要である²⁶⁾。フローセル式動的光散乱測定の装置については、一例の報告がある^{91, 92)}。ポリイソブチレンの検討によると、SEC-粘度計から求めた R_h の方が正確で再現性が良い⁷⁹⁾。

5.3 蒸発型光散乱(ELSD)

ELSD(evaporative light scattering detector)は、SECから排出された液から気化装置によって揮発成分を取り除き、微粒子化した溶質成分を検出する。

ポリジメチルシロキサンの検討によると、ELSDの散乱ピーク面積は質量と比例する⁹³⁾。また、分子量分布のデータも得られる⁸⁰⁾。さらに、ELSDを検出器に使用し、初めて検出できる成分もある⁹⁴⁾。光源選択も重要である⁹⁵⁾。標準試料の無い、構造も不明の混合物質の検出器として優れている⁹⁶⁾。ELSD自体が揮発成分を除去するため、定量後、MSを用いた分子量同定が可能である⁹⁶⁾。

5.4 差圧粘度計

ホイーストンブリッジ方式の差圧粘度計は、比粘度が0.01まで正確に測定できる⁸¹⁾。なお、高分子量では差圧粘度計での非ニュートン性が僅かに検知されるようである⁵¹⁾。なお、ホイーストンブリッジ方式の差圧粘度計の模式図を図5に示した。

5.5 フローセル型FTIR

フローセル内で溶離液とのFTIRの差スペクトルを得る。溶離液が赤外線を吸収する波数領域では測定できないが、蒸発型に比べ測定再現性に優れる⁸³⁾。

図5 ホイーストンブリッジ方式の差圧粘度計の模式図
同じ長さ L 、半径 R の毛管4本で破線のような分岐流路を作る。一方の流路の中央に溶離液のリザーバーを置き、試料濃度を0とする。圧力 D と P を測定すると、比粘度が $\eta_{sp} = 4D/(P - 2D)$ により得られる。

直鎖低密度ポリエチレンの短鎖分岐分析で分子量が異なる場合はSEC-FTIR、分子量が同じ場合ではTREFがより有効という報告がある⁹⁷⁾。また、情報量はTREF-SECがSEC-FTIRより多いが、時間や費用の面では後者が勝る⁹⁸⁾。分子量分布にFlory - Stockmayer分布を仮定してもSEC-FTIRの結果からTREFを再現できない。すなわち、液体クロマトグラフにおける臨界状態LCCC(liquid chromatography at critical condition)を応用した分別の後SEC-FTIR測定の方が望ましい⁹⁸⁾。

5.6 蒸発型FTIR

フローセル方式SEC-FTIRでは、目的の官能基が検出不可の場合がある。この点を解決する検出器が蒸発型FTIRである。なお、再現性が低いという指摘がある⁸³⁾。

SECからの溶出液の溶媒を蒸発させる装置やゲルマニウム板上に蒸着した試料の形状⁹⁹⁾、溶媒を蒸発させるノズルの詳細¹⁰⁰⁾、フラクション毎に蒸発させる装置¹⁰¹⁾の報告がある。一方、蒸発型FTIRにより得られた、ゲルマニウム板上に蒸着された試料を使用し、DSC測定を行った例もある¹⁰²⁾。これにより、直鎖低密度ポリエチレンの短鎖分岐度の分布と融点、結晶化温度の分布を同時に得ている。TREFの代替技術になる可能性がある。

LCCCにあるLC(liquid chromatography)とSECを結合した二次元分析でELSDと蒸発型FTIRを使用して、ポリスチレン-*block*-ポリブタジエンにアクリル酸ブチルをグラフトしたコポリマーの解析を行った例がある⁹⁴⁾。また、エポキシ化天然ゴムにポリスチレンやポリメタクリル酸メチルをグラフトした共重合体の解析では、SEC-FTIRがSEC-RI-UVに比べ有力な手段であるとする報告¹⁰³⁾がある。さらに、劣化の指標であるカルボニル基の分析に用いた報告がある¹⁰⁴⁾。この分析は、TCB溶媒を用いたFlow Cellタイプの装置では、赤外吸収の関係で不可能である。

5.7 SEC-ICP

少量の試料で、特定の分子量と関係付けた複数金属の同

時分析が可能である点に注目し、SECにUVとICP-MSを結合した分析例がある^{84, 105)}。この方法により、特定の分子成分への金属が取り込みの検討が可能になる。

5.8 SEC-MS

MSを検出器とし、60種の成分を含むヘパリン(heparin)の構造を一回の操作で行った解析例がある¹⁰⁶⁾。また、絶対分子量測定にMALDI - TOFMSを用いた例もある¹⁰⁷⁾。単分散試料の分子量はMALDI - TOFMSで測定できるが、多分散試料では測定が困難である⁸⁵⁾。SECとMALDI - TOFMSとの分子量分布の相違も検討例がある¹⁰⁸⁾。

5.9 SEC-NMR

SECの検出器にNMRを使用する方法がある^{86, 109-115)}。感度が弱いので、試料濃度を高くする必要と、積算回数を増やすために流速を遅く設定する必要がある¹¹⁰⁾。この点は、800 MHzの高磁場を用いれば回避できるという⁸⁶⁾。さらに、MALDI-MSと組み合わせた報告^{113, 114)}もある。

NMR測定に必要な重水素化溶媒の影響も調べられている¹¹⁵⁾。これによると、水の代わりに重水を使用すると、バンド幅が広がり、 V_r が大きくなる傾向がある。しかし、重水素化クロロホルムの場合は影響が少ない。

5.10 その他の検出器

検出器に密度計を用いた報告¹¹⁶⁾、カラムから出た試料

溶液を純溶媒に接触・拡散させて、混合速度の差から分子量を測定する提案がある¹¹⁷⁾。

6. 色々な高分子に対するSECの適用例

色々な高分子の、SECを適用した解析例について表3にまとめた。天然ゴムを採取した木の樹齢などと主成分のポリイソプレンの分子構造の関係をSEC-粘度計で解析した例¹³⁷⁾など多数の報告がなされている。

7. ま と め

SECの分離機構の正確な理論はいまだ構築されていない。また、BB効果やIVDなど、気をつけるべき点があるが、実用面では、様々な検出器を用い、HPLCと組み合わせた多次元分析により、SECは高分子分析として必用不可欠な手段となっている。

References

- 1) Mori, S.; Barth, H.G. : "Size Exclusion Chromatography", Springer, Berlin (1999)
- 2) Teraoka, I. : "Polymer Solutions", John Wiley & Sons, New York, Chapter 2.5 (2002)
- 3) Takeuchi, M.: *Bunseki*, **243**, 180 (1995)
- 4) Mes, E.P.C.; de Jonge, H.; Klein, T.; Welz, R.R.; Gillespie, D.T.: *J.*

表3 SECによる高分子の解析の例

対象物質	解析内容	文献
カルボキシメチルセルロースパルプ改質剤	添加塩濃度によるコンホメーション変化の、SEC-MALSによる検討。	118
環境分析	SECによる水質汚染物質の分析。	119
コポリマー	スチレン-メタクリル酸メチル共重合体のSECによる分析。	120
	ポリスチレン-graft-ポリエチレンオキシドのグラジエントHPLCと組み合わせた、組成分布の決定。	121
直鎖低密度ポリエチレン	SEC-FTIRによる短鎖分岐度構造の解析。	122
ポリアミド	1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールを溶離液とする、ポリアミド11と12の分子構造の解析(SEC-MALS, SEC-Viscometry)。	123
ポリイソブチレン	ポリイソブチレン樹状ポリマーの構造解析(SEC-MALS, SEC-Viscometry)。	28
ポリウレタン	プレポリマーの官能基をUV検出器で検出。濃度を屈折率系で測定し、数平均分子量を測定。	124
	低分子量ポリウレタンの標準物質SRM1480の分析。	125
ポリメタクリル酸エチル	タクチシターの影響の検討。	126
ポリエチレンオキシド(オリゴマータイプ)	オリゴマー測定の実験誤差の検討(誤差は3%以内と期待できる。分子量、1,500以上の市販品では低分子量成分で7%の誤差に達するものもあった)。	127
ポリビニルアルコール	エージング効果を避けるため、DMSO溶媒での検討を行った例。	128
	PVAの分子量分布測定の問題点のまとめ。添加塩でエンタルピー相互作用を抑制する工夫が必要。	129
	SEC-MALSによる分岐構造の解析。	130
ポリフェニレンスルフィド	UV検出器では、検出感度の意味では溶離液は1-クロロナフタレンよりも1-シクロヘキシル-2-ピロリドンが有利。	131
ポリメタクリル酸メチル	ステレオコンプレックスのSEC-粘度計やSEC-LALSを用いた検討。	132
ポリ乳酸	PS換算分子量と光散乱による絶対分子量の比較。	133
無秩序分岐ポリスチレン	SEC-MALSによる分岐構造の解析。	134
リサイクルPET	PMMAを標準試料に、バンドブロードニングの効果を補正して分子量を求めている。	135
懸濁重合法ポリ塩化ビニル	RALSと粘度計を検出器とする解析例報告。	136
水溶性ポリマー(カチオン系)	ポリメタクリル酸(2-ジメチルアミノ)エチル、ポリエチレンイミンについて、SEC-MALSによる分子量測定。添加塩(0.3M NaAc, pH4.4)によりエンタルピー的相互作用を抑制。	31
天然ゴム	SEC-粘度計による天然ゴムを採取した木の樹齢などと主成分のポリイソプレンの分子構造の関係を解析。	137

- Chromatogr. A*, **1154**, 319 (2007)
- 5) Smith, P.B.; Meunier, D.M.; Baker, S.A.; Prud'homme, R.K.: US-Patent 0176154 (2005)
 - 6) Harada, M.; Kido, T.; Okada, T.: *Bunsekikagaku*, **54**, 1161 (2005)
 - 7) Stegeman, G.; Kraak, J.C.; Poppe, H.: *J. Chromatogr. A*, **657**, 283 (1993)
 - 8) Meunier, D.M.; Smith, P.B.; Baker, S.A.: *Macromolecules*, **38**, 5313 (2005)
 - 9) Meunier, D.M.; Stokich, Jr., T.M.; Gillispie, D.; Smith, P.B.: *Macromol. Symp.*, **257**, 56 (2007)
 - 10) Gay, C.; de Gennes, P.G.; Raphael, E.; B.-Wyart, F.: *Macromolecules*, **29**, 8379 (1996)
 - 11) Muthkumar, M.; Baumgaertner, A.: *Macromolecules*, **22**, 1937 (1989)
 - 12) Edam, R.; Meunier, D.M.; Mes, E.P.C.; VanDamme, F.A.; Schoenmakers, P.J.: *J. Chromatogr. A*, **1201**, 208 (2008)
 - 13) Mortensen, K.; Batsberg, W.; Hvidt, S.: *Macromolecules*, **41**, 1720 (2008)
 - 14) Brooks, D.E.; Haynes, C.A.; Hritcu, D.; Steels, B.M.; Mueller, W.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **97**, 7064 (2000)
 - 15) Coad, B.R.; Kizhakkedathu, J.N.; Haynes, C.A.; Brooks, D.E.: *Langmuir*, **23**, 11791 (2007)
 - 16) Anantawaraskul, S.; Soares, J.B.P.; W.-Adams, P.M.: *Adv. Polym. Sci.*, **182**, 1 (2005)
 - 17) Lee, D.; Gong, Y.; Teraoka, I.: *Macromolecules*, **35**, 7093 (2002)
 - 18) Striegel, A.M.: *Anal. Bioanal. Chem.*, **390**, 303 (2008)
 - 19) Striegel, A.M.; Alward, D.B.: *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, **25**, 2003 (2002)
 - 20) Popovici, S.T.; Schoenmakers, P.J.: *J. Chromatogr. A*, **1099**, 92 (2005)
 - 21) Chang, T.: *Adv. Polym. Sci.*, **163**, 1 (2003)
 - 22) Grubisic, Z.; Rempp, P.; Benoit, H.: *J. Polym. Sci., Part-B: Polym. Lett.*, **5**, 753 (1967)
This article was accessible in the "J. Polym. Sci., Part-B: Polym. Phys.", **34**, 1707 (1996).
 - 23) Kato, T.: "Koubunshi Jikkengaku 1 Koubunshi Jikken no Kiso", Koubunshi Gakkai Ed., Kyouritsu-Syuppan, Tokyo, p.230 (1994)
 - 24) Sun, T.; Chance, R.R.; Graessley, W.W.; Lohse, D.J.: *Macromolecules*, **37**, 4304 (2004)
 - 25) Teraoka, I.: *Macromolecules*, **37**, 6632 (2004)
 - 26) Farmer, B.S.; Terao, K.; Mays, J.W.: *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **11**, 3 (2006)
 - 27) Boyd, R.H.; Chance, R.R.; Strate, G.V.: *Macromolecules*, **29**, 1182 (1996)
 - 28) Puskas, J.E.; Chen, Y.; Kulbaba, K.; Kaszas, G.; Soleymannezhad, A.: *J. Polym. Sci. Part-A : Polym. Chem.*, **44**, 1770 (2006)
 - 29) Rudin, A.: *J. Polym. Sci. PartA-I*, **9**, 2587 (1971)
 - 30) Rudin, A.; Hoegy, H.L.W.: *J. Polym. Sci. PartA-I*, **10**, 217 (1972)
 - 31) Jiang, X.; van der Horst, A.; van Steebergen, M.J.; Akeroyd, N.; van Nostrum, C.F.; Schoenmakers, P.J.; Hennink, W.E.: *Pharm. Res.*, **23**, 595 (2006)
 - 32) Dubin, P.L.; Principi, J.M.: *Macromolecules*, **22**, 1891 (1989)
 - 33) Dondos, A.; Papanagopoulos, D.: *J. Polym. Sci.: Part- B : Polym. Phys.*, **41**, 707 (2003)
 - 34) Dondos, A.; Staikos, G.: *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 626 (1995)
 - 35) Netopilik, M.; Kratochvil, P.: *Polymer*, **44**, 3431 (2003)
 - 36) Porcar, I.; G.-Lopera, R.; Abad, C.; Campos, A.: *J. Sep. Sci.*, **30**, 2037 (2007)
 - 37) Sebastian, J.M.; Register, R.A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2056 (2001)
 - 38) Tung, L.H.: *ibid.*, **10**, 375 (1966)
 - 39) Tung, L.H.; Moore, J.C.; Knight, G.W.: *ibid.*, **10**, 1261 (1966)
 - 40) Tung, L.H.: *ibid.*, **10**, 1271 (1966)
 - 41) Dondi, F.; Cavazzini, A.; Remelli, M.; Feliger, A.; Martin, M.: *J. Chromatogr. A*, **943**, 185 (2002)
 - 42) Meria, G.; Netopilik, M.; Potschka, M.; S.-Bitai, I.; Vega, J.: *Macromol. Symp.*, **258**, 186 (2007)
 - 43) Fleer, G.J.; Skvorstov, A.M.: *Macromolecules*, **38**, 2492 (2005)
 - 44) Takeuchi, T.; Mori, S.: "Gel Permeation Chromatography", Maruzen, Tokyo, p.84-85 (1962)
 - 45) Mori, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2391 (1974)
 - 46) Dawkins, J.V.; Maddock, J.W.: *Eur. Polym. J.*, **7**, 1537 (1971)
 - 47) Ouano, A.C.; Mercier, P.L.: *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **21**, 309 (1968)
 - 48) Nakajima, N.: *J. Polym. Sci., A-2*, **5**, 101 (1966)
 - 49) Mukoyama, Y.; Sugitani, H.; Mori, S.: *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **52**, 183 (1993)
 - 50) Dondos, A.: *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, **44**, 1106 (2006)
 - 51) Mourey, T.; Le, K.; Bryan, T.; Zheng, S.; Bennett, G.: *Polymer*, **46**, 9033 (2005)
 - 52) Netopilik, M.; Kratochvil, P.; Shallauskys, F.; Reichelt, S.; Lederer, A.: *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **12**, 285 (2007)
 - 53) Balke, S.T.; Mourey, T.H.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 370 (2001)
 - 54) Netopilik, M.; Podzimek, S.; Kratochvil, P.: *J. Chromatogr. A*, **1045**, 37 (2004)
 - 55) Netopilik, M.: *J. Chromatogr. A*, **1113**, 162 (2006)
 - 56) Popovici, S.-T.; Kok, W.T.; Schoenmakers, P.J.: *J. Chromatogr. A*, **1060**, 237 (2004)
 - 57) Thitiratsakul, R.; Balke, S.T.: *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **2**, 359 (1996)
 - 58) Potschka, M.: *J. Chromatogr.*, **648**, 41 (1993)
 - 59) Heyden, Y.V.; Popovici, S.T.; Staal, B.B.P.; Schoenmakers, P.J.: *J. Chromatogr. A*, **986**, 1 (2003)
 - 60) Popovici, S.T.; van der Horst, A.; Schoenmakers, P.J.: *J. Sep. Sci.*, **28**, 1457 (2005)
 - 61) Bunsel, J.P.; Foucault, F.; Denis, L.; Lee, W.; Chang, T.: *J. Chromatogr. A*, **930**, 61 (2001)
 - 62) Netopilik, M.: *J. Chromatogr. A*, **1133**, 95 (2006)
 - 63) S.-Bitai, I.: *Macromol. Symp.*, **217**, 357 (2004)
 - 64) S.-Bitai, I.: *Chromatographia*, **58**, 375 (2003)
 - 65) Thitiratskul, R.; Balke, S.T.: *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **2**, 345 (1996)
 - 66) Cheung, P.; Lew, R.; Balke, S.T.; Mourey, T.H.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1701 (1993)
 - 67) Reed, W.F.: *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 1539 (1995)
 - 68) D'Agnillo, L.; Soares, J.B.P.; Penlidis, A.: *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, **40**, 905 (2002)
 - 69) Nihon Bunseki Kagakukai Koubunshi Konndannkai SEC Senmonnombukai : *Bunsekikagaku*, **44**, 497 (1995)
 - 70) Mori, S.; Nagata, K.; Goto, Y.; Sugiura, K.; Yabe, M.; Oozeki, H.; et al.: *Bunseki Kagaku*, **45**, 95 (1996); *ibid.*, **45**, 447 (1996); *ibid.*, **45**, 879 (1996); *ibid.*, **46**, 81 (1997); *ibid.*, **46**, 159 (1997); *ibid.*, **46**, 837 (1997)
 - 71) Bruessau, R.J.: *Macromol. Symp.*, **110**, 15 (1996)
 - 72) Aida, H.; Matsuo, T.; Hashiya, S.; Urushisaki, M.: *Koubunshi Ronbunshu*, **48**, 507 (1991)
 - 73) Lederer, K.; Aust, N.: *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A33**, 927 (1996)
 - 74) Se, K.; Sakakibara, T.; Ogawa, E.: *Polymer*, **43**, 5447 (2002)
 - 75) Huang, Y.; Peng, H.; Lam, J. W. Y.; Xu, Z.; Leung, F. S. M.; Mays, J. W.; Tang, B. Z.: *Polymer*, **45**, 4811 (2004)
 - 76) Mourey, T. H.; Coll, H.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 65 (1995)
 - 77) Saiz, E.; Tarazona, M. P.: *Chem. Educator*, **5**, 324 (2000)
 - 78) Liu, Y.; Bo, S.; Zhu, Y.; Zhang, W.: *Polymer*, **44**, 7209 (2003)
 - 79) Puskas, J.E.; Foreman, E. A.; Santos, L.M.D.; Soytaş, S. H.: *Macromol. Symp.*, **261**, 85 (2008)
 - 80) M.-Pienkowska, K.: *J. Chromatogr. B*, **865**, 7 (2008)
 - 81) Haney, M. A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3023 (1985)

- 82) Haney, M.A.: *ibid.*, **30**, 3037 (1985)
- 83) Zhang, Z.; Saetre, R.: *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **12**, 185 (2007)
- 84) G-Fernandez, M.; G-Barrera, T.; A-Borrego, A.; B-Valverde, D.; L-Barea, J.; Pueyo, C.; G-Ariza, J.L.: *Anal. Bioanal. Chem.*, **390**, 17 (2008)
- 85) S-Bitai, I.; Hrebicek, T.; Rizzi, A.: *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 485 (2007)
- 86) Kitayama, T.; Ute, K.: "Modern Magnetic Resonance", Webb, G.A. Ed., Springer, Berlin, p.395-401 (2006)
- 87) Itakura, M.; Shimada, K.; Matsuyama, S.; Kinugasa, S.: *Koubunshi Ronbunshu*, **60**, 318 (2003)
- 88) Xie, T.; Penelle, J.; Verraver, M.: *Polymer*, **43**, 3973 (2002)
- 89) Kinugasa, S.; Itakura, M.; Kishine, K.; Matsuyama, S.; Saito, T.; Shimada, K.; Ohara, M.; Kawai, T.; Teramachi, S.: *Polym. Prepr., Jpn.*, **53**, 1057 (2004)
- 90) Liu, Y.; Bo, S.: *Chromatographia*, **59**, 299 (2004)
- 91) Helfrich, J.P.; Jones, W.R.: *Am. Lab.*, **33**, 24 (2001)
- 92) Helfrich, J.P.: *Am. Biotechnol. Lab.*, **16**, 64 (1998)
- 93) M-Pienkowska, K.: *J. Chromatogr. B*, **865**, 1 (2008)
- 94) Adrian, J.; Esser, E.; Hellmann, G.; Pasch, H.: *Polymer*, **41**, 2439 (2000)
- 95) Gaudin, K.; Baillet, A.; Chaminade, P.: *Anal. Bioanal. Chem.*, **384**, 1302 (2006)
- 96) Emmenegger, C.; Reinhardt, A.; Hueglin, C.; Zenobi, R.; Kalberer, M.: *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 2473 (2007)
- 97) Tso, C.C.; DesLauries, P.J.: *Polymer*, **45**, 2657 (2004)
- 98) Faldi, A.; Soares, J.B.P.: *Polymer*, **42**, 3057 (2001)
- 99) Cheung, P.; Balke, S.T.; Schunk, T.C.; Mourey, T.H.: *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **52**, 105 (1993)
- 100) Willis, J.N.; Wheeler, L.: *Adv. Chem. Ser.*, **247**, 253 (1995)
- 101) Dekmezian, A.H.; Morioka, T.; Camp, C.E.: *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **28**, 1903 (1990)
- 102) Luruli, N.; Pijpers, T.; Bruell, R.; Grumel, V.; Pasch, H.; Mathot, V.: *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **45**, 2956 (2007)
- 103) vanZyl, A.J.P.; Graef, S.M.; Sanderson, R.D.; Klumperman, B.; Pasch, H.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2539 (2003)
- 104) de Goede, S.; Bruell, R.; Pasch, H.; Marshall, N.: *Macromol. Symp.*, **193**, 35 (2003)
- 105) Matsuura, H.; Hokura, A.; Katsuki, F.; Itoh, A.; Haraguchi, H.: *Anal. Sci.*, **17**, 391 (2001)
- 106) Henriksen, J.; Ringborg, L.H.; Roepstorff, P.: *J. Mass Spectrom.*, **39**, 1305 (2004)
- 107) Sato, H.; Ichieda, N.; Tao, H.; Ohtani, H.: *Anal. Sci.*, **20**, 1289 (2004)
- 108) Mourey, T.H.; Hotelling, A.J.; Balke, S.T.; Owens, K.G.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 627 (2005)
- 109) Ute, K.: *Bunseki*, **332**, 459 (2002)
- 110) Fukumoto, K.; Sugiura, M.: *Bunseki Kagaku*, **50**, 209 (2001)
- 111) Ute, K.; Niimi, R.; Hongo, S.; Hatada, K.: *Polym. J.*, **30**, 439 (1998)
- 112) Ute, K.; Niimi, R.; Matsunaga, M.; Hatada, K.; Kitayama, T.: *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3081 (2001)
- 113) Montaudo, M.S.; Montaudo, G.: *Macromolecules*, **32**, 7015 (1999)
- 114) Montaudo, M.S.: *Polymer*, **43**, 1587 (2002)
- 115) Erdner, J. M.; Barth, H. G.; Foley, J. P.; Payne, W. G.: *J. Chromatogr. A*, **1129**, 41 (2006)
- 116) Tranthnigg, B.; Yan, X.: *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **52**, 193 (1993)
- 117) Humston, E.M.; McBrady, A.D.; Valero, M.; Synovec, R.E.: *Talanta*, **73**, 287 (2007)
- 118) Gondo, T.; Watanabe, M.; Kitao, O.; Isogai, A.: *Cellul. Commun.*, **14**, 158 (2007)
- 119) Lepane, V.; Leeben, A.; Malashenko, O.: *Aquat. Sci.*, **66**, 185 (2004)
- 120) Matusinovic, Z.; Tomic, T.; Segudovic, N.; Rogosic, M.: *J. Sep. Sci.*, **28**, 1493 (2005)
- 121) Kawai, T.; Teramachi, S.; Ikeda, T.: *Koubunshi Ronbunshu*, **60**, 287, (2003)
- 122) DesLauriers, P.J.; Rohlfing, D.C.; Hsieh, E.T.: *Polymer*, **43**, 159 (2002)
- 123) Laun, S.; Pasch, H.; Longieras, N.; Degoulet, C.: *Polymer*, **49**, 4502 (2008)
- 124) Aust, N.; Gobec, G.: *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 119 (2001)
- 125) Gutteman, C.M.; Maurey, J.R.; Verdler, P.H.; Han, C.C.; Wang, F.W.: *PB Reports*, **1992**, 28, (1992)
- 126) Cho, D.; Park, I.; Chang, T.; Ute, T.; Fukuda, I.; Kitayama, T.: *Macromolecules*, **35**, 6067 (2002)
- 127) Kinugasa, S.; Hattori, S.; Ishikawa, K.: *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **52**, 205 (1993)
- 128) Tacx, J. C. J. F.; Meijerink, N. L. J.; Suen, K. W.: *Polymer*, **38**, 5363 (1997)
- 129) Lacik, I.; Snaukova, R.; Simokova, B.; Hanzelova, S.; Alexy, P.: *Macromol. Symp.*, **197**, 101 (2003)
- 130) Grcev, S.; Shoenmalers, P.; Iedeme, P.: *Polymer*, **45**, 39 (2004)
- 131) Mayeda, S.; Nagata, M.: *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **52**, 173 (1993)
- 132) Mrkvickova, L.; Pokorna, V.; Pecka, J.: *Macromol. Symp.*, **162**, 227 (2000)
- 133) Malmgren, T.; Mays, J.; Pyda, M.: *J. Therm. Anal. Calorim.*, **83**, 35 (2006)
- 134) Kawaguchi, S.; Soewito, D.P.; Ito, K.: *Koubunshi Ronbunshu*, **54**, 923 (1997)
- 135) Sanches, N.B.; Dias, M.L.; Pacheco, E.B.A.V.: *Polym. Test.*, **24**, 688 (2005)
- 136) Coelho, J.F.J.; Goncalves, P.M.F.O.; Miranda, D.; Gil, M.H.: *Eur. Polym. J.*, **42**, 751 (2006)
- 137) Parth, M.; Aust, N.; Lederer, K.: *Macromol. Symp.*, **181**, 447 (2002)

日本語表記参考文献

- 3) 竹内 誠: *ぶんせき*, **243**, 180 (1995)
- 6) 原田誠, 木戸智広, 岡田哲男: *分析化学*, **54**, 1161 (2005)
- 23) 加藤忠哉: "高分子実験学 1 高分子実験の基礎", 高分子学会編, 共立出版, 東京, p.230 (1994)
- 44) 武内次夫, 森定雄: *ゲルパーミエーションクロマトグラフィー*, 丸善, 東京, p.84-85 (1962)
- 69) 日本分析化学会高分子分析懇談会SEC専門部会: *分析化学*, **44**, 497 (1995)
- 70) 森定雄, 永田公俊, 後藤幸俊, 杉浦健児, 矢部政実, 大関博, et.al: *分析化学*, **45**, 95 (1996); *ibid.*, **45**, 447 (1996); *ibid.*, **45**, 879 (1996); *ibid.*, **46**, 81 (1997); *ibid.*, **46**, 159 (1997); *ibid.*, **46**, 837 (1997)
- 72) 相田博, 松尾斗伍郎, 橋谷茂雄, 漆崎美智遠: *高分子論文集*, **48**, 507 (1991)
- 87) 板倉正尚, 島田かより, 松山重倫, 衣笠晋一: *高分子論文集*, **60**, 318 (2003)
- 89) 衣笠晋一, 板倉正尚, 岸根加奈, 松山重倫, 齋藤剛, 島田かより, 大原倫世, 川井忠智, 寺町信哉: *高分子学会予稿集*, **53**, 1057 (2004)
- 109) 右手浩一: *ぶんせき*, **332**, 459 (2002)
- 110) 福本圭子, 杉浦元保: *分析化学*, **50**, 209 (2001)
- 118) 権藤知久, 渡辺正介, 北尾修, 磯貝明: *Cellul. Commun.*, **14**, 158 (2007)
- 121) 川井忠智, 寺町信哉, 池田智幸: *高分子論文集*, **60**, 287 (2003)
- 134) 川口正剛, Djoko Poernomo Soewito, 伊藤浩一: *高分子論文集*, **54**, 923 (1997)