高分子粘弾性における 箱型スペクトルと $M^{3.4}$ 則をめぐって

林 静 男*

1. はじめに

多くの高分子熔融体および濃厚高分子溶液において、粘性係数 η と重量平均分子量 M_w との間にはほとんど例外なく、ある分子量 M_0 以上で

$$\log \eta = 3.4 \log M_w + K \quad (1)$$

なる関係式の成立することが知られている^{1),2)}。第1図はその大体の傾向を示す。 K は温度に依存する定数である。

η : 粘性係数, M_w : 重量平均分子量

第1図 粘性と分子量の関係

分子量が M_0 より小さい範囲では $\log \eta$ と $\log M_w$ との関係はほぼ直線的であり、その勾配は 1~1.5 である。 M_0 以上での 3.4 乗則とよばれる経験式は濃厚溶液についてもなりたつが、この場合、限界の分子量 M_0 と高分子の濃度との間には

$$M_0 v_2 = \text{一定} \quad (2)$$

なる関係がある³⁾。ここに v_2 は高分子の体積分率である。

Bueche は M_0 以上で 3.4 乗則の成立するのは、分子量が大きくなると高分子のからみあいが生じ、そのため高分子が系中を動くとき、それにかままっている多くの高分子をいっしょに引きずるため有効な摩擦係数が $M^{2.5}$ に比例して大きくなることを示した。さらに再びか

らみあいによる影響を取り入れ粘性が $M^{3.5}$ に比例することを示した。しかし $\eta \propto M^{3.5}$ なる関係を導くにあたって再び導入したからみあいの影響と有効な摩擦係数が $M^{2.5}$ に比例することを導くとき導入したからみあいの影響との関係がよくわからないので一般には認めにくい。

一方、無定形高分子の緩和スペクトルは、短い緩和時間の範囲でくさび型、長い範囲で箱型を示す。そして箱型スペクトルの最長緩和時間は $M_w^{3.4}$ に比例する。その結果、後で示すように、粘性も $M_w^{3.4}$ に比例することがわかる⁵⁾。緩和時間の長い現象では高分子全体の運動により引き起こされる高分子のからみあいの影響が力学的性質に反映し、箱型スペクトルの原因となるであろう。

以上のように、3.4 乗則も箱型スペクトルもたぶん同じ原因(高分子のからみあい)に由来する現象であろう。箱型スペクトルの各点は各緩和時間に対応する現象を表わし、3.4 乗則は各緩和時間で起こっている現象を緩和時間全体にわたって平均したものを表わしている。したがって箱型スペクトルの方が 3.4 乗則よりからみあい由来する本質的な現象であると考えられる。

以後の節での説明をわかりやすくするため、本節で緩和スペクトルと粘性の関係について考えておこう。

多くの Maxwell 要素が並列に結合した模型で要素の数が無限に多くなった極限を考え、緩和時間が $\log \tau$ と $\log \tau + d \log \tau$ の間にあるパネの弾性率を $H(\tau) d \log \tau$ とおいたとき $H(\tau)$ を緩和スペクトルという。系に角周波数 ω なる振動を与えたとき貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ 、損失弾性率 $G''(\omega)$ は

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega^2 \tau^2 H(\tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} d \log \tau \quad (3)$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega \tau H(\tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} d \log \tau \quad (4)$$

で与えられ、粘性係数 η は $\omega \rightarrow 0$ なる状態での単位時間あたりのエネルギーの散逸を表わすので、 η と $G''(\omega)$ の間には

$$\eta = \lim_{\omega \rightarrow 0} G''(\omega) / \omega = \int_0^{\infty} H(\tau) d \tau \quad (5)$$

なる関係がある。 $H(\tau)$ が箱型のとき、箱の高さを H_0 、最長緩和時間を τ_{max} とすると、緩和時間の短い端は

* Shizuo HAYASHI 群馬大学工学部教授・理博
Box Type Relaxation Spectrum and $M^{3.4}$ Law
of Viscosity in High Polymers

τ_{max} に対し無視でき

$$\eta = H_0 \tau_{max} \quad (5)$$

となる。したがって、前述の $\eta \propto M^{3.4}$ なる関係と $\tau_{max} \propto M^{3.4}$ なる関係は同じ意味をもつ。

2. 網目構造の理論

一時的な結び目をもつ網目構造を考える。結び目はからみあいとか、二次結合による。網目に変形を与えたとき、高分子の変形は網目の外的変形と異なる。系の変形と高分子の変形の差をすべりという概念で表わすことにしよう。すべりの原因は高分子を形成する鎖が切れ、その後小さい変形の状態で再び結合されてもよいし、またからみあい...がらすべっていくと考えても同じ理論形式になる⁶⁾。そこで一応からみあい結び目のつくられる模型を考え、すべりの概念を用いて網目構造の粘弾性を考える。

網目構造の模型の中の1本の高分子に着目すると、その高分子は他の高分子とからみあいながらすべっていると考えられる。高分子が多くのからみあいの点をもつとき、鎖をバネ、からみあいの点での有効な摩擦をビーズでおきかえると、1本の高分子はちょうど Rouse 模型と同じものになる。この場合通常の Rouse 模型がミクロブラウン運動に対応するものであったのに対し、いま考えて Rouse 模型はマクロブラウン運動に対応する。つぎにこの Rouse 模型は孤立した Rouse 模型でないことに注意したい。すなわち、この模型は互にからみあいによって long range の相互作用をもっていることである。したがって、ここで導入した Rouse 模型は網目全体にわたって平均された高分子の運動に対する模型であると解釈できる。このような網目について平均した場の Rouse 模型ではバネの弾性定数も、ビーズの有効な摩擦も孤立したもののそれらと異なり、他の模型からの平均の影響を受ける。この影響を弾性的部分と粘性的部分に分け、それぞれ、弾性的影響と粘性的影響とよぶことにしよう。

上述した意味での Rouse 模型を導入すると、その基準振動に対応して、いろいろな運動のモードが考えられる。1本の高分子が n 個の鎖から成るとき、 i 個の腹をもつ基準振動のモードを i モードとよぶと、 i モードでは n/i 個の鎖がいっしょに運動している。 i モードに対応する基準座標と一般化された量（力、速度）を用いると、 i モードにおける鎖の摩擦力と鎖をすべらせる力のつり合いから

$$A_i F_i = \zeta_i V' \quad (7)$$

が得られる。ここに A_i は Rouse 行列の固有値、 F_i は i モードでの有効な鎖の張力、 $A_i F_i$ は i モードで鎖をすべらせる力、 ζ_i は i モードでの有効な鎖の摩擦係数、 V' はすべり速度を表わす。いま孤立した高分子に対す

る Rouse 模型の鎖（バネ）の一般力を、 F_i^0 、摩擦係数を ζ としたとき、

$$F_i = D_i F_i^0, \quad \zeta_i = \gamma_i \zeta \quad (8)$$

とおくと、 D_i 、 γ_i は i モードにおける弾性的影響と粘性的影響を表わす。

系に与えられた変形をテンソル λ で表わし、(7)、(8)を用いると、レオロジー方程式

$$\sigma = NkT \sum D_i \alpha_i + P1 \quad (9)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} \lambda^{-1} \alpha_i + \alpha_i \lambda^{+1} - \frac{d\lambda}{dt} - \frac{d\alpha_i}{dt} = \frac{1}{\tau_i} (\alpha_i - 1) \quad (10)$$

$$\tau_i = \zeta \gamma_i / 2 c A_i D_i \quad (11)$$

で表わされる。 σ は応力、 α_i は i モードでの鎖の変形に関するテンソルで (10) をすべり方程式とよぶ。 c は鎖の弾性定数、 τ_i は i モードの緩和時間。 D_i 、 γ_i が i の関係として知れれば A_i は $A_i = \sin^2(\pi/2n+1) \simeq (\pi/n)$ と与えられているので、(9)、(10)より緩和スペクトルを求めることができる。

まず、 D_i について考察する。ゴム弾性の網目理論によると応力は単位体積中の鎖の数に比例する、すなわち、結び目に及ぼす鎖の張力の網目全体にわたっての平均である。いっぽう、 i モードでは n/i 個の鎖が一群となつて運動するので、 n/i 個の鎖の張力が結び目に影響を与えることになる。したがって i モードにおける弾性的影響 D_i は n/i に比例すると考えてよいであろう。そこで

$$D_i = \kappa (n/i) \quad (12)$$

を仮定する。ここに κ は規格化の定数で $\sum D_i = n$ なる条件より定まる。

次に γ_i について考察する。 $\gamma_i \zeta$ は鎖が有効な力 $A_i F^2$ によってすべらされるとき摩擦係数で、 i モードでの摩擦を表わす。これは Bueche⁴⁾ の考察の助けをかりると $(n/i)^{2.5}$ に比例するので

$$\gamma_i = K (n/i)^{2.5} \quad (13)$$

を仮定する。(12)、(13) がこの理論の本質的仮定である（仮定というのは分子論的な確証が与えられていないからである）。(12)、(13)を用いて、レオロジー方程式を求めると、連続分布の緩和時間に対し

$$\sigma = \frac{\sqrt{kT\kappa}}{3.5} \int_{\tau_\alpha}^{\tau_\beta} \alpha(\tau) d \log \tau + P1 \quad (9')$$

$$\frac{d\lambda}{dt} \lambda^{-1} \alpha(\tau) + \alpha(\tau) \lambda^{+1} - \frac{d\lambda}{dt} - \frac{d\alpha(\tau)}{dt} = \frac{1}{\tau} (\alpha(\tau) - 1) \quad (10')$$

$$\tau_\alpha = K\zeta / 2 c \kappa \pi^2, \quad \tau_\beta = \tau_\alpha n^{3.5} \quad (14)$$

を得る。 v は単位体積中の鎖の数で定数、 τ_α は1本の鎖の運動に対応する緩和時間、 τ_β は高分子全体の運動に対応する最長の緩和時間で、鎖数、すなわち分子量の3.5乗に比例する。

3. 箱型スペクトルと3.4乗則

角周波数 ω なるずり振動を与えて、貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ と損失弾性率 $G''(\omega)$ を (9'), (10') より求めると

$$G'(\omega) = \int_{\tau\alpha}^{\tau\beta} \frac{\sqrt{k} T \kappa \omega^2 \tau^2}{3.5 (1 + \omega^2 \tau^2)} d \log \tau \quad (15)$$

$$G''(\omega) = \int_{\tau\alpha}^{\tau\beta} \frac{\sqrt{k} T \kappa \omega \tau}{3.5 (1 + \omega^2 \tau^2)} d \log \tau \quad (16)$$

となる。(3), (4) と (15), (16) を比較して、緩和スペクトル $H(\tau)$ は

$$H(\tau) = \sqrt{k} T \kappa / 3.5 \quad (\tau\alpha < \tau < \tau\beta) \quad (17)$$

$$= 0 \quad (\text{otherwise})$$

粘性係数は

$$\eta = \frac{\sqrt{k} T \kappa \tau \alpha}{3.5} n^{3.5} \quad (18)$$

となる。(17) は緩和スペクトルが箱型であることを示し、(18) は $\tau\alpha$ が κ に逆比例することから η が $n^{3.5}$, すなわち $M^{3.5}$ に比例することを示している。

これまでの η と M の関係は分子量分布を考慮しない系について考えた。分子量分布のあるときには

$M_{z+1} \approx M_{z+2}$ なる近似を用いると

$$\eta = \frac{\sqrt{k} T \kappa \tau \alpha}{3.5} n_w n_z n_{z+1}^{1.5} \quad (19)$$

$$\propto M_w M_z M_{z+1}^{1.5}$$

となる。したがって 3.4 乗則の粘性に現われる分子量は種々の平均分子量の積となっている。一般に

$$\frac{M_w}{M_n} \geq \frac{M_z}{M_w} \geq \frac{M_{z+1}}{M_z} \geq \dots \quad (20)$$

なる関係があるので、 M_z , M_{z+1} を M_n でおきかえたものより M_w でおきかえた方が近似が良い。したがって 3.4 乗則は M_n でプロットするより M_w でプロットした方が良い直線関係が得られるはずで、これは実験結果と一致する。また、分子量分布があると箱型スペクトルは緩和時間の長い端で箱のすそを引き、同時に箱の高さも低くなる。これも実験の傾向と一致する⁹⁾。

4. 非ニュートン粘性

高分子のからみあいの起こるような濃厚溶液では小さなずり速度においても顕著な非ニュートン粘性を示す。すなわち、ずり速度が大きくなるに従い粘性も減少する。非ニュートン粘性における粘性係数と分子量の関係を調べた Porter らの結果は第 2 図に示すような関係で示される⁹⁾。すなわち、ずり応力一定の条件の下で粘性係数と分子量との関係を対数でプロットすると、ある分子量 M_c 以下では、その勾配はずり応力に無関係にほぼ 1~1.5 の値をもつが、分子量が M_c をこえると、ずり応力が大きくなるに従って勾配は小さくなり、 M_c 以下の勾配に近づく。そして、ずり応力を 0 にした極限で勾配は 3.4 となる。

一方、尾崎、倉田らはずり速度を一定に保ち、さらにずり微小振動を重量させ、微小振動部分の損失弾性率を

η : 粘性係数, M_w : 重量平均分子量
ずり応力一定の条件での粘性と分子量を対数プロット, 番号順にずり応力は大きくなり、勾配は小さくなる。

第 2 図 非ニュートン粘性における粘性と分子量の関係 (I)

求め (5) の関係から粘性係数を求め、粘性と分子量の関係をずり速度一定の条件のもとに対数プロットして第 3 図のごとき関係を得た¹⁰⁾。すなわち、勾配はある M_c 以下では 1~1.5, M_c と $M_c'(\dot{\gamma})$ (ずり速度 $\dot{\gamma}$ に依存するパラメーター)の間では 3.4, $M_c'(\dot{\gamma})$ 以上では 2 に近い値をもつ。そして $M_c'(\dot{\gamma})$ の値はずり速度が大きくなるに従い小さい値をとるようになる。

η : 粘性係数, M_w : 重量平均分子量
ずり速度一定の条件での粘性と分子量の対数プロット, 番号順にずり速度は大きくなり, 0 はずり速度 0 に相当し, 勾配は 3.4, 1.2, ……の勾配は約 2 $M_c'(\dot{\gamma})$ はずり速度が大きくなるに従い小さくなる。

第 3 図 非ニュートン粘性における粘性と分子量との関係 (II)

以上の実験結果より、3.4 乗則はずり応力あるいはずり速度を 0 にしたニュートン流において成立することがわかる。

Porter らの結果と尾崎らの結果は一見異なるように見えるが、異なった分子量をもつ系ごとに粘性係数とずり速度の対数プロットをして、ずり応力一定とずり速度一定の直線との交点を求め粘性係数と分子量の関係をプロットするとそれぞれ Porter らの結果と尾崎らの結果が得られる。

以上の濃厚溶液における非ニュートン粘性の結果は、からみあいによる網目構造と密接な関係をもつはずである。そこで、2.に述べた網目構造の理論において、非ニュートン性の影響は弾性的影響と粘性的影響にひびくものと考えて、(12), (13)の代わり現象論的に

$$D_i = \kappa' (n/i)^\alpha \quad (19)$$

$$\eta_i = K' (n/i)^\beta \quad (20)$$

を仮定する¹¹⁾。 α, β は*i*には依存しないが、*n*とずり速度あるいはずり応力には依存してもよいパラメーターである。定常状態でのずり応力は

$$\sigma = \frac{\nu k T \kappa'}{\beta - \alpha + 2} \int_{\tau_{\alpha'}}^{\tau_{\beta'}} \left(\frac{\tau}{\tau_{\alpha'}} \right)^{\frac{\alpha-1}{\beta-\alpha+2}} \omega(\tau) d \log \tau + P \quad (21)$$

$$\tau_{\alpha'} = K' \zeta / 2 c \kappa' \pi^2, \quad \tau_{\beta'} = \tau_{\alpha'} n^{\beta-\alpha+2} \quad (22)$$

で与えられ、すべり方程式は(10')で表わされる。したがって粘性は

$$\log \eta = \log \left(\frac{\nu k T \kappa' \tau_{\alpha'}}{\beta + 1} \right) + (\beta + 1) \log n \quad (23)$$

となる。Porter らの実験によるとずり応力一定の条件では β は応力のみの関数でその増大とともに減少する。高分子の相互作用がないとき(孤立した Rouse 模型で) β は0とおける。また(12)で β が2.5の値をとることを考慮すると、 β は0~2.5の範囲の値をもつことが期待される。 β が2.5の値をもつことは高分子がガウス鎖であるとして導かれたからみあいの影響であることを考えると、 β の値の応力による変化は鎖の非ガウス性の影響であろう。

Porter らは粘性と分子量の対数プロットで、異なったずり応力に対応する異なった勾配をもつ直線が1点 M_0 に集ることから、からみあいの起こり始める分子量 M_0 を求める方法として上述の方法を提案している。この方法で求めた M_0 は理論に現われるからみあいの始まる分子量と一致する。

粘性の実験では弾性的影響を表わすパラメーター α は求まらないが、尾崎らの実験をずり応力一定の条件に換算して微小振動部分の緩和スペクトルを求めると

$$H(\tau) = \frac{\nu k T \kappa'}{\beta - \alpha + 2} \left(\frac{\tau}{\tau_{\alpha'}} \right)^{\frac{\alpha-1}{\beta-\alpha+2}} \left(\tau_{\alpha'} < \tau < \tau_{\beta'} \right) \quad (24)$$

$$= 0 \quad (\text{otherwise})$$

となり、 $\log H(\tau) - \log \tau$ プロットの勾配は $(\alpha-1)/(\beta-\alpha+2)$ で与えられ、 α が求まる。また法線応力は分子量の $2\beta-\alpha+3$ 乗に比例することがわかるので、非ニュートン流における法線応力と微小振動部分の緩和スペクトルを求める実験から α を求めることがのぞまれる。

一方、尾崎らの結果は、ずり速度を一定にした条件のもとでの結果なので、 α, β の意味はPorter らのものと異なる。Porter らの結果は β は*n*に依存せず σ_{xy} のみの関数であることを示していた。しかし一般にずり応力

は*n*と $\dot{\gamma}$ (ずり速度)の関数なので $\beta(\sigma_{xy}) = \beta(n, \dot{\gamma})$ となり β は*n*と $\dot{\gamma}$ の関数である。尾崎らの結果は、 $\dot{\gamma}$ に依存する $n_e'(\dot{\gamma})$ より小さい*n*に対しては β は約2.5、 $n_e'(\dot{\gamma})$ より大きい*n*に対しては β が約1なる値をもつことを示している。

Porter らの結果における β のずり応力依存性と尾崎らの結果における $M_0'(\dot{\gamma})$ のずり速度依存性が必然的に結びつくか、あるいは両者の関係が独立であるかはよくわからない。もし両者の関係が独立であれば尾崎らの結果で $M_0'(\dot{\gamma})$ 以上での勾配が $\dot{\gamma}$ に依存しても良いわけである。しかし非ニュートン性の特徴づけるパラメーターがPorter らのものでは一つでよいことを考えると、尾崎らの結果でも $M_0'(\dot{\gamma})$ 一つでよさそうである。これらを確かめるための今後の研究が待たれる。

5. む す び

箱型スペクトルと粘性の3.4乗則は弾性的影響と粘性的影響を表わす効果(12)と(13)を導入することによって一応説明されたが両影響の分子論的基礎は十分確立されているとはいえない。粘性的影響についてはBuecheの考察から、からみあいによって他の分子も引きずっていく影響の分子量依存性として、少なくとも緩和時間の長い端の方ではある程度明らかにされたといえることができるが、各運動のモードでの粘性的影響はまだ十分明らかにされたとはいえない。弾性的影響は不可逆過程においてありうることは一応直観的にうなづけるのであるが(12)式の分子論的基礎は不明確のまま残されている。しかし、弾性的影響にはたぶん網目を構成するという形状効果、または鎖に沿って伝わる弾性波の広がり方と減衰の効果、この両方の効果あるいはそのいずれかが大きな役割を果たしているであろう。

非ニュートン粘性を取り扱った4.の理論を無定形部分をもつ高分子系に対し適用できる。すなわち、弾性的影響と粘性的影響は現象論的に(19), (20)で表わされと仮定する。 α, β は一般に*i*と物質に関係するパラメーターであるが $\log H(\tau) - \log \tau$ 関係が近似的に直線関係にあるとき、第1近似として α, β は*i*に依存せず、物質(その構造)のみに関係するパラメーターと考えてよからう。このとき、緩和スペクトルは(24)、粘性は(23)と同じ型に書ける。したがって、 $\log H(\tau) - \log \tau$ 関係の勾配は $(\alpha-1)/(\beta-\alpha+2)$ となり、 α が1に近い β が大きいときスペクトルは著しく平坦となる。また α が1をこえると勾配は負から正に変わりスペクトルは山をもつことになる。スペクトルの勾配は α, β に依存するが、スペクトルが平坦化するのに α は0から1まで、 β は0から無限大まで変化しなければならないことを考えると、 α の方が β よりスペクトルの勾配に対し敏感な影響をもつ。以上の考察を結晶性高分子に適用して考える

とき、スペクトルの平坦化には弾性的影響がかなりの影響をもっているものと考えられる。

以上考察してきたことから、分子間相互作用に由来する弾性的影響と粘性的影響とは、分子論的基礎づけは不十分であるが、高分子の粘弾性に大きな影響をもち、現象論的理論として取り扱っても実験の整理に役立つパラメーターで特徴づけられる有効な概念となっている。

文 献

- 1) T. G. Fox, S. Loschack: *J. Appl. Phys.*, **26**, 1080 (1955)
- 2) T. G. Fox, P. J. Flory: *J. Polmer Sci.*, **14**, 314 (1954)
- 3) F. Bueche: *J. Appl. Phys.*, **24**, 423 (1953); **26** 738 (1954)

- 4) F. Bueche: *J. Chem. Phys.*, **20**, 1959 (1952); **25** 599 (1956)
- 5) A. V. Tobolsky: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3786 (1952); *J. Appl. Phys.*, **27**, 673 (1956)
- 6) S. Hayashi: *Prog. Theor. Phys. Supplement*, **10**, 82 (1959)
- 7) S. Hayashi: *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 429 (1963); **19**, 101 (1964); *Repts. Prog. Polymer Phys. Japan*, **6**, 57 (1963); **7**, 117 (1964)
- 8) A. V. Tobolsky, K. Murakami: *J. Polymer Sci.*, **40**, 443 (1959)
- 9) R. S. Porter, J. F. Johnson: *Trans. Soc. Rheology*, **6**, 107 (1962); *J. Appl. Phys.*, **32**, 2326 (1961)
- 10) 尾崎邦宏, 倉田道夫, 田村幹雄, 小高忠男: 材料, **12**, 339 (1963)
- 11) 林 静男: 材料, **13**, 358 (1964)

バックナンバー在庫紹介

下表に在庫分の巻, 号, 頒価を掲げます。購入希望の方は下記あてお申し込み下さい。なお「高分子」および「高分子化学」の詳しい内容は「高分子」11 巻 10 月号 (No. 127) の総目次をごらん下さい。

東京都千代田区神田須田町 2-11

電話 東京 (253) 8703 (直)・(251) 5545

高分子学会会員課バックナンバー係

高 分 子

巻	通巻 (号)	金額 (円) (ただし送料は実費いただきます)
1	(1) ~ (7), (9)	(120)
2	(1) ~ (12)	(100)
3	(1), (2), (4) ~ (12)	(100)
4	(1), (3), 37 ~ 40 41 ~ 45	(100) (150)
5	46 ~ 51, 55, 57	(150)
6	59, 60, 63 ~ 69	
7	70, 72, 73, 75 ~ 81	
8	82, 84, 86 ~ 87, 89, 90, 92, 93	
9	96, 100 ~ 102, 104, 105	100 号 (300), あとは (150)
10	106, 108 ~ 117	106 号 (300), あとは (150)
11	118, 120 ~ 125, 127, ~ 129	118 号 (300), 127 号 (650), 128 号 (1200), あとは (220)
12	130 ~ 141	(220)
13	142 ~ 148	(220)

高分子文献集

年	号	金額 (円)
1954	2 ~ 6	150
1955	7 ~ 13	150
1956	14 ~ 21	150
1957	22, 24	150

高分子化学

巻	号	金額 (円)
9	86, 87, 89 ~ 91	(200)
"	88, 92	(100)
10	93 ~ 104	(100)
11	105 ~ 116	(100)
12	117 ~ 119	(100)
"	122 ~ 128	(100)
13	129 ~ 140	133 号, (200) あとは (100)
14	143, 145	(100)
"	147, 148, 150 ~ 152	147・150 号 (200) あとは (100)
15	158, 160 ~ 164	164 号 (250), 161・163 号 (130), 162 号 (350), あとは (100)
16	165 ~ 167	165 号 (250), あとは (130)
"	170, 173, 175, 176	(130)
17	177, 183 ~ 188	177・183・186 号 (250), あとは (130)
18	190, 193 ~ 195, 200	192・198 号 (250), あとは (130)
19	201, 202, 205	201 号 (250), あとは (130)
"	209 ~ 212	210 号 (130), あとは (250)
20	213 ~ 215, 218 ~ 224	213, 216, 219 号 (250), あとは (130)
21	225 ~ 227, 229 ~ 232	225, 228 号 (250) あとは (130)

海外高分子研究

巻 (年)	号 (通巻番号)	金額 (円)
1	1, 6	150
2	2 ~ 6	150
3	1 ~ 6	150
4	1 ~ 6	150
5	2, 4 ~ 6	150
6	2, 4, 9	150
7	1, 4, 11	150
(1961)	(54)	200
(1962)	(55) ~ (65)	200
(1963)	(68) ~ (78)	200
(1964)	(79) ~ (81)	200