高分子の核磁気共鳴における諸問題

西岡 篤夫・加藤 嘉則*

1 緒 言

核磁気共鳴 (NMR) が Bloch と Purcell らにより物性研究の新しい手法として導入されてから今年で約 20 年になるが、高分子物質の研究に用いられるようになってから約 15 年になる。この間 NMR の実験法も初期は広幅法によっていたが、その後パルス法と高分解能法とが加えられてから研究対象も広くなり、研究内容も一層精密化されるようになった。高分子の NMR の研究もこれら実験技術の進歩に応じて固体、溶融、溶液の各状態について特徴のある研究を行なうことが可能になっており、その成果についてすぐれた総説¹⁻⁶⁾ も既に発表されているので、この小文でそれをくり返す必要もないが、はじめに簡単に 15 年の歩みをふり振り返り、最近における技術的進歩と今後の問題について私見を述べたいと思う。

高分子の NMR による研究は 1950 年頃から広幅法により低温の rigid state とガラス転移に伴う motional narrowing の現象が多く的高分子についてしらべられた。この頃はガラス転移についての知識も全般的に進んではおらず、2 次転移としてとらえられ、NMR の結果の解釈もそれ迄にえられた一般的な理論特に BPP の考え方を基礎になされていた。1953 年 Wilson らにより結晶性高分子の結晶相と無定形相が NMR により分離して観測するという提案がなされてから、この方面の研究が著しく盛んになった。これは NMR における二つの主要な取扱ひ方、すなわち rigid state と motional narrowing の現象を一つの物質中で共有しているために特に興味があり、結晶性高分子における重要な物性値である結晶化度の簡易な測定法としても関心がもたれたのであるが、結晶部分と無定形部分の相関時間を考慮する必要があることが注意を要する点である。高分子の緩和現象の研究が熱膨張、粘弾性、誘電特性等の諸法で進められるに伴い、緩和時間の分布関数についての知識も深まり、NMR における motional narrowing の現象から活性化エネルギーを求めると一般に他の二法に比べて低い値が得られることも相関時間の分布を考慮しないことよるとして理解され、BPP の理論に相関時間の分布を考慮した取扱ひがなされたが、NMR で周波数を広くかえて行なうことが困難なため、本質的に不利なことを否認しない。しかしパルス法の導入により、高分子の極性の有無によらず、一つの緩和機構に対して一つのスピン格子緩和時間の極小値 $T_{1\min}$ が対応することをを用いて多くの高分子について主分散と副分散に対応するデータが得られている。広幅法とパルス法による高分子の固体及び溶融状態についての研究は代表的な高分子、特に無定形高分子に関して一通りの検討が終っていると考えられ、今後はより詳細な、実験と理論の比較に進むであろう。ただし結晶性高分子につ

いてはまだ配向性を考慮した取扱ひが十分精密化されていないので、今後の研究にまつ点が多いように思われる。特にポリエチレン単結晶に関する分子鎖の折り畳み構造の実証は、繊維や成型物の物性の知識を再検討させる大きな契機となり、延伸効果についての研究は最近増加している。

高分解能法は高分子のマイクロ構造の研究に応用されるようになってから 6 年以上になるが、その普及は前述の広幅法とパルス法に比し著しく速やかで、分析機器としての立場を赤外線吸収法と相補的に確立しつつあり、化学的应用は高分子化学の分野で今後とも増加すると思われる。ただこの方面の研究は問題が新しいだけに手法の確立と新しい応用面の開拓の両方で未だ手不足の感じてあり、単に構造解析だけでなく、これと接触する他の物性研究の分野もあるので内蔵する問題も多いように思われる。

以下、高分子の研究に NMR を応用する場合に最近の傾向からみとめられる実験技術面の進歩と、いくつかの問題を広幅法、パルス法、高分解能法の三つに分けて述べてみたい。甚だ不十分な点が多く、偏った見方をしている点もあることと思うので、大方の御批判を仰ぎたい。なお結晶性高分子の NMR については中条氏の解説があるので、それとの重複をなるべくさけて述べるようにした。

2 広 幅 法

Broadline 法ともよばれるこの方法は固体についての実験法として NMR において最も古くから用いられているもので、高分子への応用の点では今日迄きわだった進歩はみられないが、半導体エレクトロニクスの普及と性能向上により電磁石電源は低インピーダンス型が増加している。これは励磁コイル絶縁物の量を少なくし、全体として磁石を小型化することに役立つ。広幅法で固体を研究する場合、磁石の均一度は通常 10^{-5} 程度なので、低インピーダンス型電源で安定に使用しうることが多い。

検出法の点では従来ブリッジ法が感度はよいが、ブリッジバランスをとる操作があり、温度可変の場合にはやや面倒になるので、不便な点もあったが、自動平衡回路の採用によりこの点も改良され、感度のよい点で次第に用いられるようになってきた。これは信号の弱い核種や吸着水等少量の副成分を含む系の研究にも有利である。

記録の点では広幅法は微分曲線を描かせてあとから磁場の目盛をするという手間がかかるが、高分子物質では同種のもので製造法、熱処理、加工法、使用条件等により NMR のデータに微妙な変化をもたらすことが多いので、今後は工業分析的应用も考慮すると他の分光学的分析機器に用いられているような磁場の目盛をした標準チャートの採用が有利であり、XY レコーダによる標準チャートも工夫されている。測定試料の数が多くなるに伴い、このような方法によるデータ処理の簡便化はますます必要になるであろう。

* Atsuo NISHIOKA, Yoshinori KATO 日本電信電話公社
電気通信研究所：武蔵野市緑町。

次にプローブの部分については従来外部条件の制御は温度だけであるが、結晶性高分子のごとく、異方性のある試料の場合、延伸配向効果を研究することも必要なので、外力を加えて時間的変化を追跡したり、弾性的回復の早い場合に張力を加えつつ測定したりすることができることが望ましく、また高圧物性の研究の上からは特殊なプローブが必要になる等、従来より立入った研究を行なうためにプローブを工夫することは今後も種々試みられよう。

研究内容については広幅法で現在迄しられれた高分子の種類は甚だ多く、その報告もかなりの数になるので、その全容を紹介する余裕はないが、二、三の気づいた点について述べる。主分散に伴う motional narrowing の起こるよりも低い温度でゆるやかな吸収幅の減少が起こることが多くの高分子特に側鎖を有しないものについても報告されており、定性的にセグメント内の小規模の振れ振動によると解されていたが、力学的、誘電的方法による副分散の研究が進むにつれ、これは高分子鎖特有の現象で振動的分子運動のうち大きな振幅をもつ mode は互いに incoherent に振動する周囲の分子から粘性抵抗をうけて減衰し緩和型の分子運動を示すことが理解され、local relaxation mode⁷⁾と呼ばれ、NMR の幅のゆるい減少もかなりよく説明されるに至った⁸⁾。

また、結晶性高分子の結晶部分の構造は単結晶と本質的には同様な折畳み構造を有することが次第に明らかにされるに伴い、NMR 本来の異方性のある rigid state の取扱いが従来より取入れ易くなり、また結晶内の分子運動の実証を NMR の方からかなり異方性を利用して研究する等⁹⁾ この方面の研究は近年活発である。微結晶の配向の取扱いは従来の束状ミセルの立場で理論と実験の比較がなされていたが、折畳み構造を念頭において延伸による構造変化も研究する必要があるので、理論的取扱いは今後重要である。特に各種合成、天然繊維の問題とも関連させ、この方面における NMR の応用は広幅法として開拓すべき分野であろう。

網状構造の高分子は一般に広い幅を与え、温度変化も少ないのであまり研究されていないが、熱硬化性樹脂の硬化反応機構、硬化速度、硬化の終点、未反応物の定量、反応副生物、たとえば水分等の定量等は重要な問題であり、NMR だけで確定的な明快な知見を得ることは必ずしも容易であるとはいえないが、もう少しその特徴を生かした研究があってもよいように思われる。これに関しては次に述べるパルス法も有力なので併用して研究がなされることが望ましく、適当な試料と実験条件をえらべば今後利用しうる分野が開けよう。

次に高分子材料への応用を考えると、これは一般に主体となる高分子のほか可塑剤、充填剤、強化材料などの副成分を含むことが多く、また水分その他の不純物を含んで多成分系を成す場合が実用材料に多くみられるのであるが複雑になるためまだ研究例が多くない。しかし工業分析の観点からはこの方面のデータを集積することも大切なことである。可塑化 PVC やカーボンブラック入りのゴムなど以前にも研究されたが、ゴムの場合はゴム分子とカーボンブラックとの結合状態や振動疲労による構造変化などの研究がなされており、興味ある結果が得られている¹⁰⁾。また水分は熱硬化性樹脂や吸湿性プラスチックの成型条件を管理する上に重要であるが、フェノール樹脂について成型時の水分を 10^{-4} 程度迄定量することが示されており¹¹⁾、この方法は吸湿により成型時の分解を起こし易いプラスチックについても応用しうる可

能性がある。

3 パルス法

前項で述べた広幅法では、微分曲線を直接記録するので、吸収曲線の形の変化をしらべ易く、高分子の相あるいは状態変化を知るにはよいが、定量的な議論をするには吸収曲線の形に基づいて解析する理論的基盤が不十分なため、他の知見をも参考にして進める必要があり、高温で熔融状態になり、narrowing が著しく進むと吸収幅の表示も微分曲線のピーク間隔が正しく求め難く、むしろ高分解能の装置で半値幅をとった方が容易になり、ここでデータの整理が不連続になるという欠点がある。一般に分子運動のある状態での緩和現象の研究には T_1 , T_2 の直接測定の可能なパルス法が有利であり、従来もパルス法はゴムやプラスチックの緩和や熔融状態について研究されて来た。しかし低温になり T_2 が短くなると有効な測定に必要なパルスの発生が困難とされていた。最近この方面の技術的進歩が幾分見られ、rigid state を測定することを目的とした研究もあらわれて来た^{12,13)}。

技術的な問題は H_1 の大きなパルスをかけると一時的に受信回路の増幅部が飽和し、パルス終止後も数ないし数十 μsec の回復時間を必要とし、このため短かい T_2 の測定が困難であった。この点を改良するため、パルスを加え終わったら直ちに試料コイルを短絡あるいは Q を下げて急激に減衰させ、受信回路もパルスを印加中 quench して機能をとめ、パルスを加え終わったら機能を回復する方法が考えられている。これは直交コイルと単一コイルの二つの方法があり、前者は原理的にすぐれているが、温度変化を行なうのに不便な点があり、後者は消弧時間の極めて短かいサイクロトロンを要するなど一長一短がある。いずれにしても、この方法は前項で述べた熱硬化樹脂の硬化反応の研究などを行なう上に注目される。

もう一つの新しい試みとして共鳴点の前後でもパルス法を用いて減衰信号を積分して吸収曲線あるいは分散曲線を記録する方法がある¹²⁾。従来パルス法は共鳴点で使用されていたが、この方法はパルス法の装置で広幅法も兼用する試みとして興味がある。

化学反応を T_1 , T_2 の測定により追跡することも興味ある問題であるが、パルス法は広幅法よりやや短時間で測定しうるとはいえ、現状では早くても1回の測定で数分を必要とするから、これより早い反応の追跡はまだむずかしい。しかし現在の装置でも、硬化反応、重合反応、プロトン交換反応あるいは劣化反応などのある種のもので T_1 あるいは T_2 の測定を通じて研究できるものがあると思われ、また場合により ESR との併用も興味がある。

周波数の可変範囲は現状では数ないし数十 Mc/s で、他の緩和的方法に比べて著しくせまいが、これは当分やむを得ぬであろう。

パルス法の研究例として今迄に多く研究されてきたのは鎖状高分子の主分散、副分散を T_1 の極小値と対応させるもので、無定形および結晶性の高分子について既にかなり試みられており、定量的な対応も relaxation map の上で成功しているものも多い。最近ほさらに精細な研究に進みつつあり、試料の処理条件による差異¹⁴⁾や結晶性高分子の固体高次構造との関連¹⁵⁾、分子量および分子量分布依存性¹⁶⁾、不純物や小さい側基によるスピン拡散効果等¹⁸⁾がある。

分子量と T_1 , T_2 の関連については高分子を対象とした理論はないが、実験的にはいくつかの鎖状高分子について報告がある。

例えばポリエチレンについて数平均分子量が 10^4 程度以上で T_2 の急減と分子量分布による差異も認められており¹⁶⁾、ポリイソブチレンについても未分別試料で粘度平均分子量が 10^4 程度をさかいにして T_2 に急激な変化がある¹⁷⁾。一方、分別ポリイソブチレンの溶融粘度が分子量 10^4 程度で急激な変化を示すことは既によく知られており¹⁸⁾、これが分子間のからみあいの効果の大小によることとされていることを想起すると、この対応は意味深いものがある。NMR における双極子相互作用が極めて近傍にしかおよばないにもかかわらず、分子量依存性が巨視的な粘度におけるそれと同じ程度の分子量で認められることは分子鎖のからみあいという大きなわくが全体として鎖の局部的な相互作用にもその運動性を通じて効果を与えるという意味で興味がある。これはパルス法とレオロジーとの関連で重要である。 T_1 と分子量との関係については T_2 ほどではなく、ポリイソブチレンの例では T_2 のクニックの出る分子量よりも 1 桁小さいところにあるようで、この方は T_2 と逆に分子量の小さい方で依存性があり、 10^4 以上ではほとんど変化がない。ポリエチレンや、ポリエチレングリコールについても、やはり 10^4 以下で大きな変化が認められる¹⁹⁾。これらの結果から低分子量成分の存在は T_1 を増加させるが、 T_2 にはあまり変化がなく、高分子量成分は T_1 にはあまり影響せず、 T_2 を減少させることがわかる。この理論的裏付けは、今後の課題である。分子量が数百までの低分子については球形分子の仮定による取扱いもあるが、 n -パラフィンの例でもまだ十分とは思われない²⁰⁾。

パルス法により求めた T_1 の値はガラス転移温度以上で理論値とかなりよく一致する場合もあるが、低温の rigid state に近づくほど漸増乃至飽和に近い傾向を示すことが多い。これは一つには完全に除去することの困難な常磁性不純物や格子欠陥その他のスピン拡散効果があることによる。常磁性不純物として最近吸蔵酸素の効果があることが認められた¹⁹⁾。たとえば普通のペレットでは 10^{-4} 程度の酸素があることが中性子回折で知られた例もあるが、ペレットの真空脱着処理により T_1 が 10 倍以上になるという例もある。またメチル基等のスピン拡散効果も論ぜられており、高分子の構造的純度と T_1 の関係も今後の問題の一つと考えられる。

4 高 分 解 能 法

はじめにも述べたように、高分子化学への応用という点で、この方法は分析的特長が明確なため普及も早く、100 Mc/s による高温測定も容易になった。現在迄に代表的な鎖状高分子について立体規則性、頭・頭結合、共重合物の構造と分析などの研究がかなりくわしくなされるようになって来た。これについては既に総説^{20,21)}もあるので省略し、今後の問題について甚だ憶測的であるが私見を述べてみたい。

まず装置の面でスペクトルを digital に変換して記憶回路と組合せることにより、測定回数 n に対して S/N を $\sqrt{n}$ 倍にするいわゆる CAT (Computer of Average Transients) 等の付属装置の利用が可能になった²¹⁾ので、十分長い時間掃引の反覆を安定に行なうことができ、従来より十分の一ないし百分の一程度の稀薄溶液や通常の濃度では検出できない低含量の異種結合の測定²²⁾等が可能になると思われる。前者では従来の稀薄溶液による統計熱力学的な研究と同程度の濃度で実験することになるので、

温度特性の測定により分子形態に関する知見が一層深まることが期待される。ただしこれを行なうには高純度溶媒を用いることが必要である。後者については赤外線吸収法が既に活用されているので、NMR が特に有力であることにはならないが、相補的な利用法を考える意味ではやはり次第にとりあげられてゆくと思われる。そのほか加減算を利用して溶質のスペクトルを直接出力として出すような試みもなされるであろう。

応用の面では時間的に変化する現象たとえば溶液からの相分離とか反応など一つの系から 2 相になったり、二つの相を加えあわせて新しい相にすることなどもプローブの工夫により可能になる場合もあると思われる。相分離では溶液分離はまだ困難な点も多いが、固液分離の場合²³⁾は光学的方法とちがった意味で応用される可能性があるほか、溶液中のスペクトルの幅の温度変化から溶液中の一種のガラス転移類似の現象^{23,24)}も興味があり、溶解状態に関するくわしい知見を得るのに役立つと思われる。なお溶液中の高分子鎖のセグメントの大きさについてもポリスチレンの例²⁵⁾にもあるように巨視的溶液論から得られる結論²⁶⁾と同程度の大きさが NMR によっても得られることは興味があり、溶液中における一つの等価構造単位としてのセグメントの研究に今後も役立つであろう。また相分離が起こる時の一種のクラスターのものの形成を知ることもできるのではないと思われる。なお溶液の研究に関連して今迄は溶質である高分子の研究がもっぱらとりあげられているが、高分子鎖の近傍にある溶媒分子とやや離れたところにある溶媒分子には T_1 の差異があるように思われ、濃度や温度をかえることにより、溶解性について新しい知見が期待される。

鎖状高分子のミクロ構造に関する知見は NMR によりますます深まりつつあるが、研究が進めば進むほどある意味では新しい問題が出て来ているように思われる。Configuration について diad, triad による取扱いでは十分説明できず、tetrad を考える必要のある場合が最近報告されているが^{27,28)}、これはハロゲンのように電場効果によるシフトを生じ易いものにみられる。また最近二重共鳴が普及しつつあるが、PVC の例でも分るように CH , CH_2 のそれぞれがシフトを異にするスペクトルの集りである場合、2 重共鳴だけではデカップリングは完全には行なわれないので、定量を正しく行なうことにはまだ問題がある。これもいちいち重水素化した試料をつかうわけにもゆかず、また溶媒種、温度、濃度等によりスペクトルが変化することが考えられるので、今後も検討する必要がある。conformation についての研究はまだ多くはないが、これも溶媒種、温度、濃度の影響をうけるから、逆にシフトやみかけの結合定数が変わり易い置換基をもつものや、水素結合をもつものなど溶媒効果の大きいものや、また高分子電解質等これからの研究問題であると思われる。鎖状高分子の場合トランス、ゴーシュの割合が知られると起こり得ない配位を除けば、統計的処理により分子形態についての知見が得られると思われるので、この方面にもいつか成功する機会が訪れることが期待される。

最後に共重合体の構造の研究について一言しよう。共重合体の構造に関する重要な問題としては、組成分析、相対反応性比、立体規則性、共重合結合、異常結合、部分連鎖、penultimate effect 等が考えられる。組成分析への応用は構成単量体単位の示すスペクトルのうちよく分離されたものを利用すれば簡単に定量が可能であり、元素分析法や赤外線吸収法に比し、短時間で結果を得ることもできるので、工業分析法として今後活用されよう。相対反

応性比の決定も組成分析に基づいて行なうことができるが、後述のごとく共重合結合数の定量から求める簡便法も考えられている。正常な頭尾結合に対し頭・頭および尾・尾結合等異常な結合様式の確認も数 % 以上ある場合は可能であることが数例により示されており、これらの問題も重合機構や安定性に関連して今後引き続き報告されよう。

立体規則性については、homopolymer で分離されたスペクトルが共重合により分離がわるくなり、逆に単純なスペクトルが共重合により分離して観測される等の新しい事実が共重合体に認められることがある³¹⁾ので、帰属を正確に行なうことは必ずしも容易ではない。一般に磁気遮蔽効果の大きい置換基が共重合により導入されると相手の単量体に大きなシフトを与え易いので、立体規則性を考慮することが必要である。一方、共重合においては置換基の立体障害効果も重要な因子であり、これがラジカル重合においても penultimate effect を与えることがメタクリレート系重合体について報告されている³²⁾ので、共重合においても考慮する必要があると思われる。立体規則性、共重合結合、部分連鎖、penultimate effect の各因子は重合機構に関連して密接に結ばれており、その意味では共重合の問題はかなり複雑である。共重合特有の結合が NMR スペクトルで確認されるときは、その結合の総数あるいは単量体 1 個も含めた連鎖の起こる数を実測することにより、重合機構が単純なベルヌイ過程の場合に共重合構造の解析に必要な諸量が簡単にえられるという提案がなされたが、実際はスペクトルの帰属が簡単に行ない難い場合もあるので、まだ問題がある。このような簡単な方法を適用するにはスペクトルがあまり多く分れぬ方がむしろ望ましいのであって、逆によく分離されしかも数の多いスペクトルがえられる場合は、立体規則性や penultimate effect 等も考えないとうまく説明できない場合があると思われる。共重合体では比較的良好に研究されているメチルメタクリレート-スチレン共重合体を例にとると、数年前著者ら³³⁾はメトキシ基が分離されて認められることから、共重合結合を確かめ、組成分析を行なった。その後 Bovey さんもこれについて報告したが、メトキシ基の吸収が 2~4 本に分れることにつき帰属は行なわず、ただ立体規則性を共重合にも考える必要のあることを述べ、Co-isotactic 等の言葉を用いた³⁴⁾。Harwood は α メチルの部分から R 数を求めることを提案した³⁵⁾が、この部分の分離はあまりよくない。著者らはさらに PMMA の立体規則性と重合機構を研究した時、固有用問題の取扱い方により連鎖生長が単一パラメータでなく、さらに複雑な場合をも論じたが³⁶⁾、この手法は共重合において立体規則性を考慮せず、penultimate effect を考慮した triad 形式の取扱いに容易に援用することができ、MMM, MMS (SMM), SMS の三つの結合様式に対応するメトキシ基のスペクトルがあるとすると、強度比から MM, SM 等の結合の確率と M と S の連鎖長を求める事ができ、実測スペクトルがかなりよく定量的に説明される³⁷⁾。一方、最近伊藤ら³⁸⁾は前述の triad において、スチレンと同じ立体規則性の時にのみ M にシフトが出ると考え、S と M の Coisotactic に結合する確率を用い実測値と極めてよい一致がえられることを示した。この場合は立体規則性を考慮したが、penultimate effect は考えていないので前述の扱い方と逆である。このようにスペクトルの帰属について異なる解釈をとりながら、実測値と一致する結果が得られることはスペクトルについての情報がまだ十分ではないことにもよると思われる、

今後更にくわしい検討を必要とすると考えられる。恐らく十分満足な説明をするためには、立体規則性と penultimate effect の両者を併せて考慮する必要があると思われる。なお部分連鎖の問題も重要であるが、これは重合機構を把握した上で論ずべきことと考えられ、その意味では最も慎重に取扱う必要があろう。共重合物の問題は今後基礎的にも実用的にも重要度を増すであろうが、NMR の応用に当っては case by case に慎重な検討を行なって信頼しうるデータの集積がなされることが期待される。

以上甚だ雑ばくで、しかも主観的な記述をし、その上かなり重要な事項について不均衡なとりあげ方をしている恐れもあると思うが、シンポジウムということなのであえてやや不消化のまま私見を述べさせて載いたことをお許し願いたい。

一 文 献

- 1) W. P. Slichter, *Fortschritte der Hochpolymeren Forschung* 1, 35 (1958).
- 2) J. G. Powles, *Polymer* 1, 219 (1960).
- 3) F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung* 3, 139 (1963).
- 4) 三宅, 川井, 平井, “高分子の構造と物性”, 丸善 (1963) p. 263~308.
- 5) 中条, “高分子工学講座, 第 2 巻”, 地人書館 (1963) p. 427~468.
- 6) 小田島, 高分子 7, 347, 474 (1958).
- 7) N. Saito, K. Okano, S. Iwayanagi, T. Hideshima, “Solid State Physics” 14 (1963) p. 387.
- 8) 岩柳, 高分子 11, 510 (1962); K. Okano, *Rep. Prog. Polymer Phys. Japan* 5, 225 (1962).
- 9) D. H. Hyndmem, G. F. Oliglio, *J. Appl. Phys.* 31, 1849 (1960).
- 10) 藤本, 日本ゴム協会誌 37, 602 (1964).
- 11) 島崎, 佐倉, 高分子討論会 (1963).
- 12) W. G. Clark, *Rev. Sci. Instr.* 35, 316 (1964).
- 13) N. J. Trappeniers, C. J. Gerritsma, P. H. Oosting, *Physica* 30, 997 (1964).
- 14) D. W. McCall, D. C. Douglass, *Polymer* 433 (1963).
- 15) B. I. Hunt, J. G. Powles, A. E. Woodward, *Polymer* 5, 323 (1964).
- 16) D. W. McCall, D. C. Douglass, E. W. Anderson, *J. Polymer. Sci.* 59, 301 (1962).
- 17) W. P. Slichter, D. D. Davis, *J. Appl. Phys.* 35, 3103 (1964).
- 18) T. G. Fox, S. Loshaek, *J. Appl. Phys.* 26, 1080 (1955).
- 19) G. Allen, T. M. Connor, H. Pursey, *Trans. Farad. Soc.* 59, 1525 (1964).
- 20) D. E. Woessner, *J. Chem. Phys.* 41, 84 (1964).
- 21) 例えば, P. Lazlo, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2017 (1963).
- 22) 西岡, 加藤, 工化誌投稿中
- 23) K. J. Liu, R. Ullman, *Polymer* 6, 100 (1965).
- 24) 西岡, 加藤, 日本物理学会講演 (1964) (名大).
- 25) F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, G. Fillipovich, *J. Polymer. Sci.* 38, 73 (1959).
- 26) 倉田, 高分子学会年会 (1965).
- 27) 吉野他, 日化年会 (1965).
- 28) 安部他, 高分子学会年会 (1965).
- 29) W. P. Slichter, D. W. McCall, “Newer Methods of Polymer Characterization” (1964) p. 321~346.
- 30) 西岡, 工化 68, No. 5 (1965).
- 31) Y. Kato, N. Ashikari, A. Nishioka, *Bull. Chem. Soc. Japan* 37, 1630 (1964).
- 32) 鶴田, 高分子学会年会 (1965) 日化年会 (1965).
- 33) 西岡, 芦刈, 加藤, 日化年会 (1961).
- 34) F. A. Bovey, *J. Polymer. Sci.* 62, 197 (1962).
- 35) Harwood, *Chem. Eng. News. April.* 22, 36 (1963).
- 36) Y. Kato, H. Watanabe, A. Nishioka, *Bull. Chem. Soc. Japan* 37, 1762 (1964).
- 37) 加藤, 西岡, 未発表
- 38) 伊藤, 山下, 日化年会 (1965).