資 料

高分子の溶解性・相容性

UDC
541.64:532.73

The solubility and compatibility of polymers

高 橋 誠 一
TAKAHASHI Seiichi

1. はじめに

高分子化合物を溶剤に浸すと、高分子同志の凝集力が高分子-溶剤間の親和力より弱い場合には高分子は膨潤過程を経て溶解する。この際高分子化合物の分子量が極端に大きいか、網目構造を持っていると高分子は膨潤状態で止まる。このような現象は高分子固体相互間にもあり、混合高分子系の諸性質、特に力学的性質はその混合状態に大きく依存する。溶解・膨潤・相容性は高分子や溶剤の構造・種類・性質の外測定温度・濃度により変化する。これらの点につき最近の文献を紹介する。

2. 均一重合体の溶解性

高分子(2)と溶剤(1)とを混合する場合、部分モル自由エネルギー $\Delta\bar{F}$ はつぎのように示される¹⁾。

$$\frac{\Delta\bar{F}}{RT} = \ln a_1 = \ln(1-\phi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right)\phi_2 + \mu\phi_2^2 \quad (1)$$

ただし

$$\mu = \mu_S + \mu_H = \frac{1}{z} + \frac{V_1 B}{RT}, \quad B = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

a_1 : 溶剤の活量, $x = \frac{V_2}{V_1}$, V_i : i 成分の分子容, μ : 相互作用係数, ϕ : 容積分率, δ : 溶解性パラメーター, z : 配位数, R : ガス常数, T : 絶対温度

$x=100$ および $1,000$ とし a_1 と ϕ_2 の関係をいろいろの μ 値に描くと 図-1 のようになる²⁾。 μ が大きいと a_1 に極大点・極小点が現われる。三つの違った濃度に対して同じ $\Delta\bar{F}$ の値が対応する。これは高分子濃度の小さな溶液相と大きな溶液相が互に接して熱力学的に平衡状態にあることを示す。

B あるいは μ 値が小さいと $\Delta\bar{F}$ は常に負で ϕ_2 に応じて連続的に減少し溶剤の相互作用が大きく溶解力が強

図-1 高分子溶液における溶媒活量 a_1 と濃度 ϕ_2 との関係
細線は $x=100$, 太線は $x=1,000$ 破線は溶液が二相に分離するので、実験的に求められない理論曲線

い。

アルキド樹脂は油長が長いほど平均極性が低く (δ 小) ミネラルターペン ($\delta=7.1$) にも溶けるが短油は極性が強いので (δ 大) メチルシクロヘキサン ($\delta=7.85$) にさえ溶解しない³⁾。

図-2 はセルロース溶液に対する沈殿剤 (ヘキサン・トルエン) の添加量 (v) と μ の関係を、図-3 は v と δ_1 の関係を示す。 μ や $(\delta_1 - \delta_2)^2$ が小さいほど溶解力が強く沈殿剤の添加量が多い⁴⁾。Burrell らは各種塗料用樹脂の δ を発表し⁵⁾ また溶解性・ δ_1 などを考慮して実用溶剤組成を決定する方法を述べている⁶⁾。Maron は高分子が溶解する際の混合容積・分子が占める有効容積・相互作用などが温度や濃度に依存することを考え活量係数・浸透圧・光散乱などの熱力学的性質を理論的に考察し

昭 41.10.12 受理

* 大日本インキ化学工業(株)
市原市八幡海岸通 12

図-2 硝酸セルロースならびに酢酸セルロース溶液に対する沈殿剤容積と μ の関係

○ヘキサン ●トルエン

図-3 酢酸セルロース溶液に対するヘキサンおよびトルエン容積と δ_1 の関係

た⁷⁾。そして Gee-Treloar のゴム-ベンゼン溶液の実験結果⁸⁾ が理論とよく一致することを示した⁹⁾。また相分離実験に有効容積理論を応用し μ の温度・分子量依存性を検討した。

3. 共重合体の溶解性

無秩序共重合体のエントロピーはその共重合体の鎖長が等しい均一重合体の場合と同様である。混合熱は溶剤分子と同じ大きさの鎖のセグメントとの間の相互作用の大小で決まる。

単量体 A, B の無秩序共重合体の δ は組成に比例して変化する。共重合体中の A の容積分率を ϕ , 単独重合体

の溶解性パラメーターを $\delta_A \cdot \delta_B$ とすれば δ はつぎのようになる。

$$\delta = \delta_A \phi + \delta_B (1 - \phi) \quad (3)$$

たとえばポリエチルアクリレート (PEA) やポリメチルメタクリレート (PMMA) はベンゼン ($\delta = 9.2$) やクロロホルム ($\delta = 9.3$) に溶けるが EA-MAA=47/53, EA-AA=50/50, MMA-MAA=47/53 など極性物質との共重合物は溶けず逆にエタノール ($\delta = 12.7$) やメタノール ($\delta = 14.5$) などに溶ける¹¹⁾。

無秩序共重合体の臨界混合熱は (3) 式を (2) 式に代入し求められる。

$$\frac{V_1}{RT} \{ \delta_1 - [\delta_A \phi + \delta_B (1 - \phi)] \}^2 = \mu_C - \mu_S \quad (4)$$

$x = \infty$ のとき $\mu_C = 0.5$ であるから $RT = 600 \text{ cal/mol}$, $V_1 = 100 \text{ cc}$, $\mu_S = 0.28$, $\delta_A - \delta_B = p$, $|\delta_1 - \delta_A| = \Delta \delta_A$, とおけば

$$\Delta \delta_A + p(1 - \phi) \leq 1.16 \quad (5)$$

が溶解範囲を示す。 $p = 2, 6$ の値に対して溶解性の臨界値を共重合組成に対して示すと 図-4 のように¹²⁾なる。可溶範囲は p が小さいほど広い。

図-4 均一共重合体の可溶範囲

ブロックおよびグラフト共重合体では臨界点で次式が成立する。

$$\mu_C = \mu_S + \frac{V_1}{RT} [(\delta_1 - \delta_A)^2 \phi + (\delta_1 - \delta_B)^2 (1 - \phi)] = \frac{1}{2} \quad (6)$$

δ_1 の液体が溶剤となるためにはつぎの不等式が満足されねばならない。

$$(\Delta \delta_A)^2 - 2p(1 - \phi)(\Delta \delta_A) + p^2(1 - \phi) \leq \left(\frac{1}{2} - \mu_S \right) \frac{RT}{V_1} \quad (7)$$

$\mu_S = 0.28$, $V_1 = 100 \text{ cc}$, $T = 293^\circ \text{K}$, $R = 1.98 \text{ cal/deg}$, $\Delta \delta_A = 1.14$ の場合の p をパラメーターとした場合の可溶範囲を 図-5¹²⁾ に示す。 $p = 1$ では全組成範囲で可溶であるが, $p = 2.28$ では $\phi = 1/2$ のとき特異点を生じ $p > 2.28$ では中間組成が不溶領域になる。

図-5 ブロックおよびグラフト共重合体の可溶範囲

4. 多成分系の溶解性

多成分系の全混合自由エネルギーはつぎのようになる。

$$\frac{\Delta \bar{F}}{RT} = \sum n_i \ln \phi_i + \sum_{ij} \phi_i \phi_j \mu_{ij} \quad (8)$$

$$\phi_i = \frac{x_i n_i}{\sum x_i}, \quad \mu_{ij} = \mu_{ji} \frac{x_i}{x_j}$$

Paxton¹³⁾ は Maron⁹⁾ の理論を拡張して溶剤(1)—高分子(2)—高分子(3)系につき共存二相間における二つの高分子の分配から μ_{23} を求める式を導いた。

$$-\frac{\mu_0}{n_2 V_3} = \left(\frac{n_1 V_2}{n_2 V_3} \right) \left[\mu_{12} + \left(\frac{V_3}{V_2} \right) \mu_{13} \right] + \mu_{23} \quad (9)$$

$\mu_{23} = V_2 \alpha_{23}$, μ : 相互作用係数, V_i : i 成分のモル容積

表-1 高分子の相互作用係数

高分子 (2)	高分子 (3)	δ_2 (cal ^{1/2} cm ^{-3/2})	δ_3 (cal ^{1/2} cm ^{-3/2})	α_{23} (l ⁻¹)		
				計算値 ⁶⁾	Allen 値	Paxton 値
Polystyrene ¹⁾	Polybutadiene ³⁾	8.7	8.4	0.15	0.1	28
Polystyrene	Polyisobutene ⁴⁾	8.7	7.9	1.1	0.1	
Polyisobutylene ²⁾	Silicone ⁵⁾	7.9	7.3	0.6	0.2	

1) $\bar{M}_w = 1.2 \times 10^6$

$\alpha_{12} = 4.8$

2) $\bar{M}_w = 1.7 \times 10^6$

$\alpha_{12} = 4.95$

3) $\bar{M}_w = 3 \times 10^5$

$\alpha_{13} = 5.0$

4) $\bar{M}_w = 1.5 \times 10^5$

5) $\bar{M}_w = 1.3 \times 10^5$

6) $\alpha_{23} \approx (\delta_2 - \delta_3)^2 / RT$

図-6 polystyrene-polybutadiene-solvent 相図

○ PBD (M. W.=1, 670)-PS (M. W. 2, 720)-トルエン系

● PBD (M. W.=1, 670)-PS-ベンゼン系

△ PBD (M. W.=1, 110)-PS-トルエン系

▲ PBD (M. W.=1, 110)-PS-Cd₄

$-\frac{\mu_0}{n_2 V_3} \sim \frac{n_1 V_2}{n_2 V_3}$ 関係を点綴し直線が x 軸を切る点か

ら μ_{23} が求められる。ポリスチレン—ポリブタジエン—トルエン系の相図を図-6 に示す。また表-1 に Paxton および Allen¹⁴⁾ の α_{23} 実測値を示す。Paxton の実測値は Allen の値に比べて 2 ケタ大きい。これは未分別試料を用いたためである。高分子量物が少量存在すると飽和濃度が低下し α_{23} の見掛けの値が大きくなる。

線状ポリマー—マイクロゲル—溶剤系の相分離については Sieglaff の理論がある¹⁵⁾。それによると無熱溶媒中の相分離はエントロピー効果によることが示される。

Hughes は (1) 非常に似た高分子同志, (2) 共通モノマー成分を含む共重合体同志 (3) 強い水素結合作用の可能性があるカルボキシル基を持つ高分子など各種アクリル樹脂誘導体相互間³¹組の相容性を検討した。化学的に類似したポリスチレン/ポリ- α -メチルスチレンや

一成分を共通に持つ共重合体, 50/50 EA/MMA と PEA でも相容性がない¹¹⁾。分子量が大きいと分子凝集力が強いので分子間に特別な相互作用がない限り構造が似ているだけでは相容しない。

5. 極性化合物の溶解性

混合理論は非極性物質を対称とする。したがって完全な無熱混合が起こる場合に成立する。

極性物質は電気的な相互作用が働くので非極性物質の場合とはかなり趣きが異なる。この中特に水素結合は溶解性に強く影響する。ポリ塩化ビニル (PVC) の溶解性は δ の理論では説明できない。溶解性は溶剤の電子供与性や立体障害および分子の bulkiness などに依存する¹⁶⁾。溶媒和の程度は熱力学的諸量 (エンタルピー・エントロピーなど) に反映しセルロース誘導体に関する研究もある¹⁷⁾。Lieberman は溶解性を総括的に説明するため水素結合値 (γ) と δ で表示することを提案した¹⁸⁾。しかしこの方法でも溶解性を十分に説明できない場合が多い。たとえ $\delta \cdot \gamma$ が同一でも溶解性が違う場合が認められている。たとえば硝酸セルロースに関してはアセトンは良溶剤であるが 1,4 ジオキサン (いずれも $\delta=10$, $\gamma=10$) は非溶剤であり、同様にニトロベンゼンは良溶剤

図-7 Epon 1001 の溶解性

図-8 硝酸セルロースの溶解図

図-9 硝酸セルロースの溶解性
双極子能率 $D=1.7(\pm 0.1)$ における断面
● 溶解 □ 境界溶液 △ 不溶解

図-10 硝酸セルロースの溶解性
 $\delta=10 \pm 0.5$ における断面
● 溶解 □ 境界溶液 △ 不溶解

図-11 硝酸セルロースの溶解性
 $\gamma=10 \pm 1.0$ における断面
● 溶解 □ 境界溶液 △ 不溶解

であるが二硫化炭素 (いずれも $\delta=10$, $\gamma=2.8$) は非溶剤である。これは双極子能率 (D) が相違するためと考えられる。Crowley らは $\delta \cdot \gamma \cdot D$ をパラメーターとする三次元溶解図を提唱した¹⁹⁾。図-7 は Epon 1001, 図-8~11 は硝酸セルロースについての溶解図を示す。この方法は希釈価の推定や溶剤の選択などにも利用され、応用範囲が広く実用上も便利である。

6. 溶液粘度

粘度は溶液の内部摩擦を示すから溶解性の目安となる。この場合溶液の粘度 (η) は溶剤の粘度 (η_0) に左右されるので比粘度 $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$ や Huggins の k' で比較の方がより適切である²⁰⁾²¹⁾²²⁾。高分子は良溶剤中では伸びて広がった状態にあり η が大きく k' が小さい。逆に貧溶剤中では縮まっている。また高分子の溶解状態については溶媒和状態を考えた動水力学の係数理論があり^{23)~26)}、有効水力学の容積・有効容積係数などから溶液中における高分子の entanglement についての検討もなされている²⁷⁾。

7. 膨潤平衡

網目高分子と溶剤との相互作用は膨潤の形に現われる。橋かけ間分子量 (M_c) が小さいほど膨潤度 (Q_v) は小さく μ は増大する。また Q_v は極性基効果にも影響され、二成分混合溶剤による膨潤は最高膨潤度を示す最適溶剤組成が存在する。(図-12) また μ の温度依存性は式(2)で示され Q_v が大きく B が小さいほど小さい²⁸⁾。膨潤平衡に関してはその他多くの報文が提出されている^{29)~36)}。

図-12 アルキド樹脂 (油長 60%) 皮膜のベンゼン-アセトン 2 成分系溶剤による Q_v および μ
 + I-2 ($M_c=497$) □ I-4 ($M_c=390$)
 ○ I-6 ($M_c=307$)

8. 分別実験

溶解性の応用は高分子の分別に利用される。最も一般的には温度を下げる (μ の増大) か沈殿剤を添加 (B の増大) して溶解性をかえる手段を用いる。

図-13 は分子量 590 のエポキシ樹脂とトール油脂脂肪酸とから合成された油長 33% (A)・44% (B)・55% (C) 三種のエポキシエステル樹脂をベンゼン・メタノール混液で (樹脂濃度 5%) 分別した結果を示す³⁷⁾。油長が長いほどベンゼンに溶けやすく (δ_1 の低下) メタノール量が増すほど (δ_2 増大・ μ 増大) 溶解度は低下する。

図-13 エポキシエステル樹脂に関する沈殿剤濃度と溶解度との関係
 A) 油長 33, B) 油長 44, C) 油長 55

9. 固相における相容性

高分子混合系固体はその相容性の良否により単独高分子と違った挙動を示す。これは分子または分子集合体の運動性・分子間相互作用の大小が相容性に強く影響を及ぼすためである。発熱混合の高分子同志はよく相容するが、分子量が極端に大きいと平衡状態をとるに長時間を要し見掛け上均一に混合しない場合がある³⁸⁾。塗膜は不均一であると不透明でエナメルはつやが消える³⁹⁾。比容⁴⁰⁾・機械的性質 (抗張力・伸張率など)³⁸⁾⁴¹⁾⁴²⁾・結晶性⁴³⁾・塗料適性⁴⁴⁾・ μ 値⁴⁵⁾は相容性の差により変化する。相容性が悪い場合は各性質は混合比に比例しないで極大および極小を示す。

10. 混合固体の粘弾性

10.1 二相混合系

図-14 はポリブタジエンラテックスとスチレンおよびアクリロニトリルモノマーとの乳化重合からなる Cyclocac H (A), スチレン-アクリロニトリル共重合体 (St-AN) (元素分析 $N=6.99\%$) (B) およびポリブタジエン (PBD) (C) について測定した動的弾性率 E' , 動的損失 E'' の温度依存性を示す⁴⁶⁾。これから Cyclocac H の 115°C の分散は明らかに St-AN 相によるものであり他方 -85°C の分散は PBD の主分散によるものと推定される。相容性が悪いと各成分に対応した T_g が現われる^{47,48,49)}。二相系の弾性率・粘度の理論⁵⁰⁾、海-島理論など^{51,52)}最近この分野の研究が活発に行なわれるようになった。

10.2 分子状混合系・共重合系

Goldon および Taylor は共重合体のガラス転移温度 (T_g) と組成の関係を無秩序共重合体では各成分の体積

図-14 Cyclocac H (A) ST-AN (B) PBD (C) の粘弾性

に加成性が成立することを仮定しつぎのように示した⁵³⁾。

$$T_g = \frac{T_{g1} + k T_{g12} \frac{W_2}{W_1}}{1 + k \frac{W_2}{W_1}} \quad (10)$$

T_{gi} : 成分 $i=1, 2$ のガラス転移温度, W_i : 各成分の重量分率, $k=4\beta_2/4\beta_1$, $4\beta_i$ は各成分の T_g 前後の熱膨張係数の差。

また Dimarzio および Gibbs はガラス転移を熱力学的な二次転移と考え、くさりの強さエネルギーに着目し

図-15 NC を含む 2 成分系の組成とガラス転移温度との関係 (実線は 8 式による計算値)
 ◎ PMMA 系 ○ PVAC 系 ● ひまし油アルキド樹脂系 + TCP 系

図-16 不飽和ポリエステル樹脂皮膜の官能基濃度とガラス転移温度との関係 (実線は Dimarzio-Gibbs 理論曲線)

てタワミ性ボンド数 (α_i) を導入し式 (10) と同様の式を導いた⁵⁴⁾。ただし $k=(\alpha_2 \cdot M_1)/(\alpha_1 \cdot M_2)$ (M_i : i 成分の分子量)

式 (10) は硝酸セルロース-高分子混合系⁵⁵⁾ (図-15) およびポリエステル樹脂系⁵⁶⁾ (図-16) で、実験値とよく一致することが確認された。共重合系の T_g を示す Fox の式⁵⁷⁾は実験値と一致しない場合がある^{58,59,60)}。分子状混合系は二つの高分子のモノマーを重合組成とするランダム共重合体のような挙動をする^{61,62)}。

10・3 部分混合系

図-17 は水酸基価の変化する不飽和ポリエステル樹脂皮膜の極性基濃度と T_g との関係を示す⁵⁹⁾。共縮合試料

図-17 不飽和ポリエステル樹脂塗膜の水酸基価と T_g との関係
 ○ 共縮合試料 △ 混合試料

は極性基濃度 (組成比) に比例して T_g は変化するが混合試料は組成に比例しないで、 T_g はいずれか含有量の多い組成に引きずられる。グラフトポリマーは幹の成分と芽つぎした枝の成分の転移が別々に現われることが知られており⁶³⁾部分混合系では各成分の T_g がそれぞれの成分の特性温度から少しずれる。

エポキシエステルや油変性フタル酸樹脂は本来グラフトポリマーであって転移は二つ以上ある。しかし組成が不均一で異質の混合物であるが異相を形成するほど相容性が悪くないので幅広い減衰能曲線を現わす場合が多い。⁽⁶⁴⁾⁽⁶⁵⁾。

文 献

- 1) P. J. Flory, J. Chem. Phys., 10, 51 (1942)
- 2) M. L. Huggins, "Physical chemistry of High Polymer" John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 67 (1958)
- 3) W. W. Reynolds, Off. Digest, 29, 966 (1957)
- 4) W. R. Moore, A. M. Brown, J. Appl. Chem., 7, 332 (1957)
- 5) CDIC Paint and Varnish Production, Off. Digest, 29, 1069 (1957)
- 6) H. Burrell, Off. Digest, 29, 1159 (1957)
- 7) S. H. Maron, J. Polymer Sci., 38, 329 (1959)
- 8) G. Gee, L. R. G. Treloar, Trans. Faraday Soc., 38, 147 (1942)
- 9) S. H. Maron, N. Nakajima, J. Polymer Sci., 40, 59 (1959)
- 10) S. H. Maron, N. Nakajima, J. Polymer Sci., 54, 587 (1961)
- 11) L. H. Hughes, G. E. Brett, J. Appl. Polymer Sci., 5, 337 (1961)
- 12) M. Latout, M. Magat, Z. phys. Chem., 16, 292 (1958)
- 13) T. R. Paxton, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1499 (1963)
- 14) G. Allen, G. Gee, J. P. Nicholson, Polymer, 1, 59 (1960)
- 15) C. L. Sieglaff, J. Polymer Sci., 41, 319 (1959)
- 16) R. L. Adelman, I. M. Klein, J. Polymer Sci., 31, 77 (1958)
- 17) W. R. Moore, B. M. Tidswell, J. Polymer Sci., 29, 37 (1958)
- 18) E. P. Lieberman, Off. Digest, 34, 30 (1962)
- 19) J. D. Crowley, G. S. Teague, J. W. Lower, J. Paint Tech., 38, 269 (1966)
- 20) W. W. Reynold, Off. Digest, 29, 1174 (1957)
- 21) W. R. Moore, J. A. Epstein, A. M. Brown, B. M. Tidswell, J. Polymer Sci., 23, 33 (1957)
- 22) G. L. Slonimskii, N. F. Komskeya, Rubber Chem. Tech., 31, 244 (1958)
- 23) L. Dintenfass, J. O. C. C. A., 40, 761 (1957)
- 24) L. Dintenfass, J. O. C. C. A., 41, 333 (1958)
- 25) L. Dintenfass, J. O. C. A., 42, 849 (1959)
- 26) L. Dintenfass, J. O. C. C. A., 43, 46 (1960)
- 27) S. H. Maron, N. Nakajima, J. Polymer Sci., 37, 1 (1959)
- 28) 高橋, 大村, 色材, 39, 449 (1966)
- 29) 中島, 渋谷, 工化, 59, 813 (1956)
- 30) 中島, 渋谷, 高化, 14, 224 (1957)
- 31) N. Stolow, J. O. C. C. A., 40, 377 (1957)
- 32) N. Stolow, J. O. C. C. A., 40, 488 (1957)
- 33) D. J. Buckley, M. Berger, D. Poller, J. Polymer Sci., 56, 163 (1962)
- 34) D. J. Buckley, M. Berger, J. Polymer Sci., 56, 163 (1962)
- 35) B. E. Conway, J. P. Nicholson, Polymer, 5, 343 (1964)
- 36) J. Scanlan, J. Appl. Polymer Sci., 9, 241 (1965)
- 37) 高橋, 色材, 36, 429 (1963) [1959]
- 38) G. L. Slonimskii, J. Polymer Sci., 30, 625
- 39) Cleveland Club Research Committee, Off. Digest, 29, 985 (1956) [1960]
- 40) 栗山, 水谷, 深津, 小島, 井上, 高化, 17, 351
- 41) 井上, 金井, 広井, 工化, 59, 231 (1956)
- 42) M. Shundo, M. Imoto, Y. Minoura, J. Appl. Polymer Sci., 10, 939 (1966)
- 43) 糟谷, 平田, ゴム協会誌, 33, 169 (1960)
- 44) Cleveland Paint and Varnish Production Club Technical Committee Henryr Haberfield, Chairman, Off. Digest, 30, 1188 (1958)
- 45) C. E. Anagnostopoulus, A. Y. Coran, H. R. Gamrath, J. Appl. Polymer Sci., 4, 181 (1960)
- 46) 高柳, 針間, 岩田, 材料, 12, 389 (1963)
- 47) L. J. Huges, G. L. Brown, J. Appl. Polymer Sci., 5, 580 (1961) [1961]
- 48) E. Jenkel, H. U. Herwig, Kolloid Z., 148, 57
- 49) J. D. Ferry, "Visco-elastic Properties of Polymer" 270~275 (1961) John Wiley and Sons, Inc. New York.
- 50) S. Uemura, M. Takayanagi, J. Appl. Polymer Sci., 10, 113 (1966)
- 51) 河合, 小川, 高分子, 12, 752 (1963)
- 52) Z. Hirono, Y. Ogawa, T. Soen, H. Kawai, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2261 (1965)
- 53) M. Gordon, J. S. Taylor, J. Appl. Chem., 2, 495 (1952)
- 54) E. D. Dimarzio, J. H. Gibbs, J. Polymer Sci., 40, 121 (1959)
- 55) 小山, 井上, 小島, 高化, 17, 359 (1960)
- 56) 高橋, 色材, 37, 155 (1964)
- 57) T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc., 1, 123 (1965)
- 58) S. Krause, N. Roman, J. Polymer Sci., Part A 3, 1631 (1965) [9月]
- 59) 高橋, 第 83 回塗料物性研究会講演, 昭和 40 年
- 60) T. J. Dudek, J. J. Lohr, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3795 (1965)
- 61) A. V. Tobolsky, E. Catsiff, J. Am. Chem. Soc., 76, 4202 (1952)
- 62) K. Fujino, K. Senshu, H. Kawai, J. Colloid Sci., 16, 262 (1961)
- 63) E. B. Atkinson, R. F. Eagling, "Physical Properties of Polymer" Soc. Chem. Ind. Monograph, No. 5, p. 197 New York Macmillan Co., 1959
- 64) 高橋, 色材, 39, 119 (1966)
- 65) 植木, 工化, 64, 1427 (1961)