テーマ資料

(色材, 61 [2] 97-104. 1988)

共重合体の組成分析

森 定 雄*

1. はじめに

共重合体とは、異なる2種類の単量体が重合した高分子であり、単量体の結合様式により、ランダム、ブロック、グラフトの各共重合体がある。共重合体の組成の違いは物性に影響を与え、また結合様式によっても性質が異なってくる。さらにランダム共重合体でも単量体のシークエンスの長さによって性質に微妙な変化を与える。したがって共重合体の組成分析では単にその質、量の把握のみでは適切な化学情報を得たことにはならない。さらに通常の方法による組成分析では共重合体と物理的混合物の識別は困難で、特別な手法が必要となる。共重合体は分子量分布に加え、組成分布を有し、これも1つの分析項目に入れる必要がある。

このように共重合体の組成分析では、単に組成を知ることのみでは目的の一部を行ったにすぎないことをまず認識しなければならない。また組成分析では主に機器分析法が用いられるが、これは相対分析法であり、標準試料による検量線の作成が必要である。この際、共重合体と物理的混合物では応答量が必ずしも同じではないことがあることも念頭におく必要がある。

しかし本稿では共重合体の組成そのものを知る方法について講述することとし、以下に用いられる共重合体の組成分析法について解説する。なお詳細は参考文献¹⁾を参照されたい。また、ここでは素材の分析法についての解説で、実際の高分子材料には添加剤などが含まれているので、これらを除いてから分析することが必要である。

2. 分光分析法

2.1 紫外吸収スペクトル法

分子の構成に関与する原子の外殻電子(σ と π 電子)および n 電子は紫外線を吸収して基底状態から励起状態に転移する。このとき吸収する紫外線(UV)は原子の結合状態によって異なり、特定波長のUVを吸収することになる。機器分析で利用する紫外線の波長は200~380 nm(近紫外)で、主として π と n 電子の電子エネルギーが関与している。

共重合体の組成分析にこの方法を適用する場合には、一方の成分にUV吸収があり、もう一方の成分にはUV吸収がない場合に限られる。その代表例はスチレンとアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、ブタジエンなどとの共重合体である。また両成分に吸収があっても両成分の吸光係数が異なる場合には適用可能であるが、その例は少ない。

図-1は筆者の研究室で測定したスチレン-メチルメタクリレート共重合体P(S-MMA)のUV吸収スペクトルである。この吸収スペクトルはスチレン成分に基づくものであり、MMA成分は245 nmより低波長側に現われてくる。ポリスチレン(PS)を用いて254 nmないし260 nmの波長における濃度と吸光度の関係を図示した検量線を作成してスチレン含有量を定量する。

262 nm, 270 nmにピークを有する波長は組成の変化とともに吸光係数も変化するので、定量分析に用いることはできない。またいずれのピークもMMA成分の増加とともに低波長側へシフトするが²⁾、その変化はわず

〔氏名〕 もり さだお

〔現職〕 三重大学工学部工業化学科
〔趣味〕 園芸
〔経歴〕 昭和35年3月名古屋大学工学部応用化学科卒業、山梨大学工学部を経て現在に至る。

昭和 62.8.28 受理
Analysis of Copolymer Composition
Sadao Mori

* 三重大学工学部
三重県津市上浜町 1515 (514)

図-1 ポリスチレンおよびスチレン-メチルメタクリレート共重合体の紫外吸収スペクトル
(A) ポリスチレン (B) 共重合体 (スチレン 85.5 wt%) (C) 共重合体 (スチレン 42.1 wt%)
溶媒: クロロホルム; 対照側: クロロホルム

かである。吸光係数の変化はスチレンのシーケンス長の差によるとの説もあるが^{3,4)}、誤差を考慮すると、その差は実験誤差範囲に納まるとの考え方もある⁵⁾。しかし 270 nm の吸収ピークは相手側の成分によって吸光係数を異にするので、用いない方が賢明である。

PS 中の未反応スチレンモノマーの量 $x\%$ は次式で求められる。

$$E = [x/100]WE_m + [(100-x)/100]WE_p \quad (1)$$

ここで、 W は試料重量、 E_m 、 E_p 、 E はスチレンモノマー、純 PS およびモノマーを含む試料 PS の吸光係数である。この式はいくつかの共重合体に適用可能である。たとえばスチレン-*p*-メトキシスチレン共重合体では、共重合体、PS、PMS の吸光係数を E 、 E_{PS} 、 E_{PMS} 、共重合体のスチレンモル分率を X とすると

$$X = (E - E_{PMS}) / (E_{PS} - E_{PMS}) \quad (2)$$

で求められる⁶⁾。一方、PMS は 286 nm で測定すれば

PS の妨害なく測定することも可能である。またスチレン-*p*-クロロスチレン共重合体は 278.5 nm、スチレン-*p*-フルオロスチレン共重合体では 274 nm の波長を用いることにより、スチレン以外の成分の含有量の定量が可能である。

2.2 赤外吸収スペクトル法

分子振動のうち、双極子モーメントの変化を伴う振動（および回転）は赤外線を吸収し、分子振動（回転）エネルギーが基底状態から励起状態に高められる。機器分析では 2.5~25 μm の赤外波長（波数では 4000~400 cm^{-1} ）を利用している。官能基や原子団はそれぞれ固有な赤外波長（特性吸収帯）を吸収するので、この波長から分子の定性が、また吸収の大きさから定量が可能である。

測定装置には分散型の赤外分光光度計と非分散型のフーリエ変換赤外分光光度計の 2 種類がある。分散型には赤外光の検出記録法として光学零位法と比率測定法があるが、後者が主流になってきている。測定には試料をフィルム状に、また粉末試料は KBr 錠剤として、さらに溶媒に溶解して溶液状態でそれぞれ測定される。このような形態で測定できない試料の場合には、多重全反射法 (ATR 法)、拡散反射法 (DR 法)、光音響法 (PAS 法)、顕微赤外法などの附属装置を用いてスペクトルを測定することも可能である。

定量目的には固定セルを用いて溶液法で測定するのが望ましい。たとえば P(S-MMA) の場合、1730 cm^{-1} における MMA 成分のカルボニル吸収帯を選び、PMMA を用いて検量線を作成する。溶媒にはクロロホルムが用いられる。組成既知の共重合体がある場合には、フィルム法あるいは KBr 錠剤法によっても測定可能である。この場合には両成分の組成比と特性吸収帯の吸光度比の検量線を作成して定量分析を行う。たとえば P(S-MMA) の場合、1730 cm^{-1} のカルボニル吸収帯と 699 cm^{-1} のフェニル基吸収帯の比が用いられる。

表-1 に共重合体とそれぞれの成分の特性吸収の例を示す。定量分析では試料成分濃度と吸光度が比例するというランバート・ベールの法則が適用されているので、吸収強度の大きさは吸光度表示が望ましい。塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体では塩化ビニリデンの特性吸収が 1070~1050 cm^{-1} 、750 cm^{-1} に現われる。またテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体では後者の成分の重量%は $A_{980}/A_{2350} \times 3$ （または 4.5）から求められる。[文献 1) p.298]。ここで A は各吸収帯の吸光度である。

スチレン-アクリル酸メチル共重合体の 1730 cm^{-1}

表-1 共重合体と各成分の特性吸収帯

共 重 合 体		特 性 吸 収 帯 (cm ⁻¹)	
A	B	A	B
エチレン	プロピレン	1460* ¹	1379, 1156, 971
エチレン	酢酸ビニル	1460	1740
エチレン	アクリル酸エステル	720	1710
スチレン	メチルメタクリレート	698, 1601	1728
スチレン	アクリロニトリル	698, 1601	2240
スチレン	ブタジエン	699	724 (シス 1, 4) 967 (トランス 1, 4) 911 (トランス 1, 2)
メチルメタクリレート	エチルアクリレート	910	1036
メチルメタクリレート	エチルアクリレート	870, 1451	830, 1486
メチルメタクリレート	ブチルアクリレート	995	1070
メチルメタクリレート	ブタジエン	1100, 1250	915, 970
塩化ビニル	酢酸ビニル	1425* ²	1744
塩化ビニル	塩化ビニリデン	1250	1070~1050, 750

*1 プロピレンにも吸収帯があるので、両成分の吸光度比と成分比の検量線をあらかじめ作成することが必要である。

*2 A, Bともに存在し、組成によらず一定であるので、これを基準として、1744 cm⁻¹の吸光度との比を求める。

の C=O 吸収帯はアクリル酸メチル (MA) 100% (1732.8 cm⁻¹) から MA 22% (1728 cm⁻¹) までピーク位置がシフトすることが認められ⁷⁾、このことより組成と triad シークエンスの情報が求められている。エチレン-酢酸ビニル共重合体は 1740 cm⁻¹ と 1460 cm⁻¹ の吸光度比が用いられ、透過法も ATR 法も同様な結果が得られている^{8,9)}。スチレン-ジビニルベンゼン共重合体ではスチレン成分は 1493 cm⁻¹, 1028 cm⁻¹, 760 cm⁻¹ の吸収帯から、m-および p-置換フェニル基は 795 cm⁻¹, 1510 cm⁻¹, 838 cm⁻¹ からそれぞれ求められている¹⁰⁾。

スチレン-イソブチレン共重合体では、試料を二硫化炭素に溶解し、1430~1250 cm⁻¹ と 835~665 cm⁻¹ の範囲の吸収を測定し、1370 cm⁻¹ のイソブチレン、699 cm⁻¹ のスチレンの特性吸収帯の吸光度比を測定する¹¹⁾。検量線はホモポリマーを用いて作成する。組成既知の共重合体がある場合にはそれを基準とし、フィルムを作成して 1493 cm⁻¹ のスチレンと 1370 cm⁻¹ のイソブチレンの吸収帯の吸光度から組成を求める。

3. 核磁気共鳴分光法

¹H, ¹³C などの原子核はある大きさの磁場のなかで一定の周波数の電磁波を吸収する。吸収する電磁波の周波数は原子核の環境に特性的であり (化学シフト)、これ

を利用して定性や構造解析を行う。また電磁波の吸収の割合 (ピーク強度) は特定原子核の数に比例し、定量に用いられる。分光分析の場合のように、吸収位置によって吸収係数が異なるようなことはないで、ピーク強度の比から直ちに定量できる特長がある。

試料は重クロロホルム、重ベンゼン、あるいは o-ジクロロベンゼンなどに 5~10% の濃度で溶解して測定する。化学シフトは TMS 基準で測定されている。ポリプロピレン (PP)-ポリエチレン (PE) 共重合体では 0.9 ppm にメチル基、1.2 ppm にメチレンおよびメチン基のプロトン吸収が現われるので、この吸収の大きさから定量する [文献 1) p. 473]。エチレン-酢酸ビニル (VAc) 共重合体では 1.27 ppm にエチレン成分のメチレン基の吸収が、1.49, 2.04, 4.91 ppm に VAc 成分のメチレン、メチル、メチン基の吸収がそれぞれ現われるので、これを利用する。エチレン-塩化ビニル (VC) 共重合体では C-H の吸収が現われるほか、C-H₂ の吸収が次の 3つのタイプによって 3本に分裂して現われる。

これらの吸収は PE や PVC ホモポリマーとは異なる吸収ピークである。エチレン (E)-ビニルアルコール (V)

図-2 スチレン-メチルメタクリレート共重合体の¹H-NMR スペクトル

溶媒：重クロロホルム；装置：90 MHz

共重合体では 1.28 ppm にメチレン基の吸収が、また EVE, EVV, VVV の triad の中央の V のメチンの信号は 3.30, 3.57, 3.80 ppm にそれぞれ現われ、またそれに対応する OH のプロトンの信号は 4.15, 4.40, 4.62 ppm にそれぞれ現われる。

スチレン-メチルメタクリレート共重合体 P(S-MMA) の¹H-NMR スペクトルを図-2 に示す。MMA のメチル基 (α プロトン) の吸収は 0.1~0.11 ppm に現われ、フェニル基のプロトンの吸収は 6.6~7.5 ppm に現われるので、この吸収強度比から共重合比を計算す

る。これらの吸収強度は積分吸収強度曲線から簡単に求められる。MMA のメトキシ基の信号は 2.2~3.6 ppm に現われ、これは微細構造に関係している。

スチレン-イソブチレン共重合体は脂肪酸族プロトンと芳香族プロトンの比からスチレン含有量が求められている¹¹⁾。IR, 元素分析による分析結果と比較して、一般的には IR 法の方が簡便で、正確であると結論づけている。プロピレンに数%以下のエチレンが共重合した試料については¹³C-NMR で組成を正確に決定した後、これを 2 次標準として IR 法で 732 cm⁻¹ の吸収強度からエチレンを定量する方法が報告されている¹²⁾。

4. ガスクロマトグラフィー

4.1 熱分解ガスクロマトグラフィー (PGC)

PGC は GC 装置に直結した熱分解装置内で 500~800 °C の温度下で瞬間的に熱分解し、生成した熱分解物を GC で分離定量することにより、組成あるいは微細構造を知る方法である。共重合体各成分の特性的なピーク (key peak) を用いて定性、定量をするのであるが、PGC はポリマーの構造特性に敏感であり、共重合体と混合物、ランダムとブロックなどでパイログラムの形や各ピークの量的関係が異なることがある。また熱分解装置のタイプあるいは熱分解温度によって、同じポリマー

図-3 異なる熱分解装置および熱分解温度による 1,4-シスポリイソブレンのパイログラム

A. キュリーポイント型, B. 熱分解炉型, C. フィラメント型

2. イソブレン 3. ベンゼン 4. トルエン 7. ジベンテン

表-2 PGC における共重合体の key peak¹³⁾

共 重 合 体	key peak	
スチレン-メチルメタクリレート	スチレン	メタクリル酸メチル
スチレン-アクリレート	スチレン	アクリル酸エステル
スチレン-アクリロニトリル	スチレン	アクリロニトリル
スチレン-ブタジエン	スチレン	{ 布タジエン 4-ビニルシクロヘキサン
メチルメタクリレート-メチルアクリレート	メタクリル酸メチル	アクリル酸メチル
塩化ビニル-酢酸ビニル	ベンゼン	酢 酸
塩化ビニル-塩化ビニリデン	ベンゼン	2,4-ジクロロベンゼン
エチレン-プロピレン	エチレン	プロピレン
ナイロン 6-ナイロン 66	ε-カプロラクタム	シクロペンタノン
ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン	ヘキサフルオロプロピレン	フッ化ビニリデン

でもパイログラムが異なることがある。その例を図-3に示す¹³⁾。

共重合体組成の定量分析では、共重合体の両成分の key peak の相対強度から定量するのであるが、ランダム共重合体のパイログラムは混合物のそれと一致しないことが多く^{14,15)}、したがって検量線は組成既知の共重合体を用いて作成するのが望ましい。表-2には共重合体の組成分析を行う際の key peak を示す¹³⁾。

スチレン-ブタジエン共重合体では、熱分解温度が高いほどスチレンモノマーの生成が多くなり、ビニルシクロヘキサンの生成が少なくなる¹⁴⁾。ポリメタクリル酸エステルの熱分解生成物は主にそのモノマーであるが、ポリアクリル酸エステルの場合にはモノマー生成率は10%以下で、多数の副生成物を生ずる。アクリル酸エステルを含む各種共重合体およびそれぞれの混合物について熱分解温度をかえて生成率を調べ、定量分析のための最適方法が検討されている^{16,17)}。またアクリロニトリル繊維に共重合しているアクリル酸メチルやメタクリル酸メチルの定性、定量に、熱分解温度、熱分解時間、試料量などの最適条件を検討し、±2.5%の誤差で定量分析が行われた¹⁸⁾。メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルなどの三元共重合体、四元共重合体のPGCは複雑であるが、重回帰分析による補正係数を用いる方法が提案されている¹⁹⁾。

PGCでは生成するピークがいくつかあり、また熱分解温度によっても生成量が異なってくる。最適な検量線を作成するためのピークの組合せをコンピュータを用いて求める方法が報告されている²⁰⁾。また外部標準を用いて3成分系の組成分析も試みられた。スチレン-メチルメタクリレート共重合体の組成分析において、PGCと¹H-NMRおよび元素分析法との比較がなされ、いずれ

もよい相関性があること、またPGCは簡便で迅速であるが、その標準偏差は1~2%で、NMRでは1%以下であったと報告されている²¹⁾。

4.1.2 化学分解-ガスクロマトグラフィー

ポリアミド、ポリエステルなどのような縮合重合体は酸またはアルカリによる加水分解を行い、構成成分の単量体に分解後、GCにて分析する方法が正確で、よい結果を与えている。たとえばナイロン6やナイロン66は6N塩酸で加水分解することにより、それぞれ次のような単量体を生成する。

ナイロン6

ナイロン66

塩酸の代りに臭素酸で加水分解の方が望ましいともいわれている¹⁾。加水分解生成物はこのままではGC分析できないので、揮発性成分に誘導体化することが必要である。トリメチルシリル化により、カルボキシ基、アミノ基ともにシリル化するか²²⁾、カルボキシ基をメチルエステル化し、アミノ基をトリフルオロアセチル化してGC分析を行う²³⁾。テレフタル酸とコハク酸のポリエステル共重合体などは、アルカリけん化後、トリメチルシリル化してGC分析されている²⁴⁾。

ポリエステルを骨格とするポリウレタンの組成分析は無水酢酸とp-トルエンスルホン酸の混合液による酸融解により、対応するジアミン、ポリオールアセテート、ジカルボン酸に分解し、GC分析されている²⁵⁾。3~4

官能性アルコールを含む上記ポリウレタンフォームの場合、水酸化カリウムと酢酸ナトリウムの混合物によるアルカリ融解により、対応する成分に分解し、GC 分析を行う²⁶⁾。この2つの方法を用いてシリコン-ポリエステル樹脂の組成分析に適用されている²⁷⁾。

アクリル酸(メタクリル酸)エステル共重合体、ビニルエステル-アクリル酸エステル共重合体、ポリビニルピロリドン-アクリル酸エステル共重合体などは、アルカリ加水分解後、生成したアルコールやカルボン酸をGC 分析することにより、組成が決定できる。エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体も臭化水素酸加水分解後、生成物のGC により、組成が求められている。

5. 高速液体クロマトグラフィー

5.1 サイズ排除クロマトグラフィー (SEC)

SEC (GPC) はポリマーの平均分子量と分子量分布を測定するために、迅速かつ簡便な方法としてよく用いられている。しかし分離は分子量の大きさではなく、分子サイズの大きさによって分離されるということに留意する必要がある。すなわち、共重合体に SEC を適用した場合、保持容量は分子量に対応するものでなく、組成、分子量が異なっても同じ分子サイズのものは同じ保持容量をもつことになる。しかし、組成のパラツキが小さい場合には、ホモポリマーと同様に取り扱っても大きな誤差にはならない。

共重合体に SEC を適用するもう1つの目的は共重合体の組成不均一性を求めることである。この場合も、分離は分子サイズに基づくので、組成が異なる分子もサイズが同じならば同一保持容量をもつ。したがって見掛け上組成が均一であっても、均一組成であると断定することはできない。しかしクロマトグラム上で組成が不均一であることが確認されれば、その共重合体は組成不均一性を有するということがいえるにすぎない。

共重合体の平均組成および組成不均一性を SEC で求めるためには2種類の検出器を用いるが、1つの検出器で異なる2つの吸収波長を用いて検出を行う。たとえば一方の成分に UV 吸収があり、もう一方の成分に UV 吸収がない場合、紫外吸収検出器 (UV) と示差屈折計 (RI) を併用してクロマトグラムを測定する。今、A と B からなる共重合体において、UV, RI 2つのクロマトグラムの同一溶出位置 i におけるそれぞれのピーク応答量を $(F_{UV})_i$, $(F_{RI})_i$ とすると、溶出位置 i における UV 吸収成分の重量分率は次式で求められる²⁸⁾。

$$(W_A)_i = \frac{R_i K_B}{K_A' - (K_A - K_B) R_i} \quad (3)$$

ここで A は UV 吸収成分, $R_i = (F_{UV})_i / (F_{RI})_i$, K_A' は A 成分の UV 応答係数, K_A, K_B は A, B 各成分の RI 応答係数で、いずれもホモポリマーから求められる。スチレンとメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、ブタジエンなどの共重合体に適用されている。

5.2 他の分離様式の適用

共重合体は分子量分布の外に組成分布をもち、平均組成以外に組成分布を知ることも必要になる。分子量の大きさに依存しない、組成差のみで分離するいくつかの HPLC が報告されている。

スチレン-メチルメタクリレート共重合体 P (S-MMA) はシリカゲルカラムを用い、テトラヒドロフラン (THF) とジクロロエタン (DCE)²⁹⁾ あるいは DCE とクロロホルムによるグラジエント溶離³⁰⁾ により組成差分離されている。また内径 4.6 mm, 長さ 50 mm のシリカゲルカラムを用い、クロロホルムとエタノールのグ

図-4 スチレン-メチルメタクリレート共重合体の液体クロマトグラム

A. シリカゲルカラムによる組成差分離
スチレン wt% : I. 42.1 II. 26.5
III. 15.2

B, C. 混合物の SEC クロマトグラム

B : RI C : UV

○-○ スチレン重量分率 (W_s)

ラジエント溶離により, この共重合体の組成差分離が可能である³¹⁻³³⁾。その例を図-4に示す³³⁾。図-4にはSEC/UV-RI システムによる組成不均一性も合せて示す。試料はスチレン含有量 42.1, 26.5, 15.2% のものの3種の等量混合物で, その組成差分離とSEC分離の結果をそれぞれ示している³³⁾。組成の異なる成分が含まれているにもかかわらず, SECでは比較的均一な組成であることを示している。

スチレン-メチルアクリレート共重合体はシリカゲルカラムと四塩化炭素と酢酸メチルのグラジエント溶離で組成差分離されている³⁴⁾。P(S-MMA)ブロック共重合体はシリカゲルを用いたガラス管内で, 酢酸メチルとベンゼンの混合溶媒で組成差分離されている³⁵⁾。

スチレン-アクリロニトリル共重合体はTHFとイソオクタンを移動相とする沈殿クロマトグラフィーで組成差分離されている³⁶⁾。SECで分子サイズ分離後, シリカ-ODSカラムを用い, まず10% THF-イソオクタン移動相中で各フラクションの1つを注入する。ついでTHF含有量を増加し, 分別溶解の形でこの共重合体を組成差分離することにより, 組成分布と分子量分布が求められる。P(S-MMA)もこの方法で分離されている³⁷⁾。

6. 化学分析法

エチレン-酢酸ビニル共重合体の酢ビ含有量はアルカリけん化後, 硫酸を加えてアルカリによる逆滴定によって求める方法がJISに記載されている。エチレン-アクリル酸エステルも同様に求められる。スチレン-無水マレイン酸共重合体の無水マレイン酸含有量は試料をトルエンに溶解後, メトキシナトリウム溶液で滴定することにより求められる¹⁾。

アクリル酸エステル(メタクリル酸エステル)の共重合体は水酸化ナトリウムでけん化し, 生成したアルコールをGCによって分析する方法がある。ビニルエステルとアクリル酸エステルの共重合体も同様にアルカリけん化後, 滴定により, あるいはGCにより定性, 定量する³⁸⁾。

スチレン-アクリロニトリル共重合体は元素分析によって窒素含有量を求めて組成が決定できる。濃水酸化カリウム-ジオキサン溶液によってこの共重合体を加水分解することにより, アンモニアを生成する。加水分解速度は組成分析の外, ランダム, 交互など構造解析にも適用できる³⁹⁾。

7. ま と め

共重合体の組成分析法として現在活用され, また発展しつつある紫外吸収スペクトル法, 赤外吸収スペクトル法, 核磁気共鳴分光法, ガスクロマトグラフ法の概要と最近の展開について解説するとともに, 化学的手法による分析法についても幾分記述した。さらにサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)による分子量と組成不均一性の測定とSEC以外的高速液体クロマトグラフ法による共重合体の組成差に基づく分離法の最近の進歩について解説した。

参 考 文 献

- 1) 日本分析化学会高分子分析研究懇談会編:「高分子分析ハンドブック」, 朝倉書店(1985)
- 2) B. M. Gallo, S. Russo: *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A8**, 521 (1974)
- 3) K. F. O'Driscoll, W. Wertz, A. Husan: *J. Polym. Sci.*, **A1**, 2159 (1967)
- 4) B. Stutzel, T. Miyamoto, H. J. Cantow: *Polym. J.*, **8**, 247 (1976)
- 5) L. H. Garcia-Rubio: *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2043 (1982)
- 6) U. Ramelow, B. M. Baysal: *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5865 (1986)
- 7) S. H. Kandil, M. A. El-Gamal: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2765 (1986)
- 8) A. R. French, J. V. Benham, T. J. Pullukat: *Appl. Spectrosc.*, **28**, 477 (1974)
- 9) F. M. Mirabella, Jr.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 2309 (1982)
- 10) M. Bartholin, G. Boissier, J. Dubois: *Macromol. Chem.*, **182**, 2075 (1981)
- 11) J. E. Forrette, A. L. Rozek: *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2973 (1974)
- 12) J. R. Paxson, J. C. Randall: *Anal. Chem.*, **50**, 1777 (1978)
- 13) S. Mori: "Chromatographic Determination of Copolymer Composition "in" *Advances in Chromatography*, Vol. 21, J. C. Giddings, E. Grushka, J. Cazes, P. R. Brown Eds., pp. 187-241, (1983) Marcel Dekker, New York.
- 14) K. V. Alexeeva, L. P. Khramova, L. S. Solomatina: *J. Chromatogr.*, **77**, 61 (1973)
- 15) S. Mori: *J. Chromatogr.*, **194**, 163 (1980)
- 16) J. K. Haken, T. R. McKay: *J. Chromatogr.*, **80**, 75 (1973)
- 17) J. K. Haken, D. K. M. Ho: *J. Chromatogr.*, **126**, 239 (1976)
- 18) M. Sağlam: *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5719 (1986)
- 19) 山口, 平野, 磯田: 分析化学, **36**, 495 (1987)

- 20) V. P. Alishoyev, V. G. Berezkin, E. N. Vikto-
rova : *J. Chromatogr.*, **108**, 275 (1975)
- 21) D. L. Evans, J. L. Weaver, A. K. Mukherji,
C. L. Beatty : *Anal. Chem.*, **50**, 857 (1978)
- 22) S. Mori, M. Furusawa, T. Takeuchi : *Anal.*
Chem., **42**, 959 (1970)
- 23) S. Mori, M. Furusawa, T. Takeuchi : *Anal.*
Chem., **42**, 138 (1970)
- 24) R. Warthen, A. S. Schuler, R. W. Lenz : *J.*
Appl. Polym. Sci., **23**, 3167 (1979)
- 25) P. A. D. T. Vimalasiri, J. K. Haken, R. P. Bur-
ford : *J. Chromatogr.*, **361**, 231 (1986)
- 26) P. A. D. T. Vimalasiri, J. K. Haken, R. P. Bur-
ford : *J. Chromatogr.*, **362**, 391 (1986)
- 27) J. K. Haken, N. Harahap, R. P. Burford : *J.*
Chromatogr., **387**, 223 (1987)
- 28) H. G. Adams : *Sep. Sci.*, **6**, 259 (1971)
- 29) M. Danielewicz, M. Kubin : *J. Appl. Polym.*
Sci., **26**, 951 (1981)
- 30) S. Mori, Y. Uno, M. Suzuki : *Anal. Chem.*,
58, 303 (1986)
- 31) S. Mori, Y. Uno : *Anal. Chem.*, **59**, 90 (1987)
- 32) S. Mori, Y. Uno : *J. Appl. Polym. Sci.*, in
press.
- 33) S. Mori : *J. Chromatogr.*, **411**, 355 (1987)
- 34) S. Teramachi, A. Hasegawa, Y. Shima, M.
Akatsuka, M. Nakajima : *Macromolecules*,
12, 992 (1979)
- 35) T. Tanaka, M. Omoto, N. Donkai, H. Inaga-
ki : *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B 17**, 211
(1980)
- 36) G. Glöckner, J. H. M. van den Berg, N. L. J.
Meijerink, T. G. Scholte, R. Koningsveld :
Macromolecules, **17**, 962 (1984)
- 37) G. Glöckner, J. H. M. van den Berg : *J.*
Chromatogr., **352**, 511 (1986)
- 38) O. Aydin, R. C. Schulz : *Makromol. Chem.*,
177, 3537 (1976)
- 39) M. Kopic, F. Flajšman, Z. Janović : *J. Macro-*
mol. Sci. Chem., **A 24**, 17 (1987)