

# Gel Permeation Chromatography における 分離の機構について

高 木 利 治  
橋 本 勉  
木 戸 士 隴

## Separation Mechanism of Gel Permeation Chromatography

Toshiharu Takagi  
Tutomu Hashimoto  
Shiro Kido

The separation mechanism of the GPC method was investigated by the authors using fractionated linear polyethylene and polystyrene as samples. Several empirical and theoretical equations have been proposed for the relationship between elution volume ( $V_e$ ) and molecular weight ( $M$ ) or molecular dimension. These equations which have been reported to date were classified, and discussed for the column packed with polystyrene gel.

Separation was carried out under equilibrium or pseudo-equilibrium conditions by steric exclusion of the solvents from the gel.

The authors defined elution volume at the deflection point in Moore's calibration curves as the corrected void volume,  $V_{ocor}$ .

When the void volume ( $V_0$ ) determined from the elution diagrams of high molecular weight polymers, was used, Porath's and Laurent's theoretical equations became linear only up to molecular weight of  $3 \times 10^4$ . However, very good linearity was obtained when the corrected void volume ( $V_{ocor}$ ) was used in place of  $V_0$ .

### 1. ま え が き

前報<sup>1)</sup>において、GPCの装置と測定法を簡単に紹介し、ポリエチレンを試料とした場合のカラム法との比較、およびブレンド試料についての分解能を検討した。それ以来半年余りの間に、GPCのポリマーへの適用例、カラム法との比較、データの処理法などについて多数の報告が出されている。GPC法は再現性がよいことと、少量の試料で迅速にデータが得られることから、分子量とか分子量分布の測定以外にポリマーの混練とか熱処理などによる分布の相対変化、ポリマー合成プ

ロセスの管理など、実用的な面にも利用されている。

GPC法は開発されてからの歴史も浅く、定量的な分子量および分子量分布の測定法として確立されるためには未解決の問題点が多い。問題点は溶出容量に影響する要素、溶出容量と分子量との関係、GPCパターンの解析法の3つに大別される。

#### [1] 溶出容量に影響する要素

(1) 濃度：一般に濃度が増大すると共に溶出容量は大きくなる。試料の分子量分布によっても溶出容量に対する濃度の影響が異なる。Waters は分布が広いと濃度の

小さいことを主張しているが、Rodriquez<sup>2)</sup>らは分布の狭いポリマーでは溶出容量は濃度に影響を受けないが、分布が広い場合は溶出パターンの位置および形状が濃度によって変化することを報告している。

(2) 溶媒：溶媒が変わるとゲルの膨潤度が変化し、網目構造の大きさが変化する。

(3) 溶媒と溶質の会合：溶媒との水素結合などによる溶質分子の大きさの変化。其他溶質分子自身で二量体生成、分子内結合などによって溶質分子の大きさが変化すると溶出容量に影響を与える。

(4) 吸着：溶質のゲルへの吸着は溶出容量と同時にGPCパターンのティリングを起こす。

(5) 流速：ポリマーの拡散速度とか試料溶液の粘度によって影響の程度は異なるが、一般に流速が速くなると溶出容量は増大する。

(6) 温度：温度についての研究は未だなされていないが、温度が変化すれば溶媒の粘度、ゲルの膨潤度などが変化し、溶出容量に対する影響も少くないと考えられる。

## [2] 溶出容量と分子量の関係

この問題はGPCの分離の機構と密接な関係があり、ゲルによる分離の本質的な問題である。しかしポリスチレン・ゲルについては現在までのところ2, 3の実験式が出されているに過ぎない。デキストラン・ゲルによる水溶性のタンパク質、多糖類の分離についてはPorath<sup>3)</sup> Laurent<sup>4)</sup>らの理論的な分離機構の解析がある。彼らは溶質分子を球形の粒子と仮定し、この粒子のゲルの網目構造からの立体的排除によって分離が行われるとする一種の分子ふるいのモデルを考えた。これらの理論は低分子量域において、デキストラン・ゲルについて実験結果とよく一致している。

## [3] GPCパターンの解析法

GPCによって直接得られるパターンは微分分布曲線に相当するものである。前報<sup>1)</sup>において微分分布曲線より積分分布線の求め方、および分子量の計算法を検討した。微分分布曲線の分子量軸を分子量についてリニヤ軸に変換する方法についてはBerger<sup>5)</sup>らの研究がある。そのほか電子計算機を用いて分子量を計算する方法<sup>6)</sup>とか、GPCデータより分布函数を求める方法<sup>7)</sup>など解析法について最近二・三の報告が発表されている。

本報ではGPC法における分離の機構を考察した。試料としてはカラム分別法によって分別した分布の狭い ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.5$ ) 低圧法ポリエチレンおよび逐次分別

沈殿法によって分別したポリスチレンを用いた。

## 2. 実 験

### [1] GPC測定条件

装置はWaters社製のGPCを使用した。本実験に使用したカラム系はTable Iに示すように、カラム4本を組合わせたもの2種類である。

Table 1. Maximum pore size of each column and plates number per foot

Column System 1		Column System 2	
Maximum pore size	Plate ft	Maximum pore size	Plate ft
10 <sup>5</sup> A	980	10 <sup>5</sup> A	500
10 <sup>4</sup> A	720	10 <sup>4</sup> A	830
10 <sup>3</sup> A	500	10 <sup>4</sup> A	600
4X10 <sup>2</sup> A	530	10 <sup>3</sup> A	420

溶出条件は溶媒としてトリクロロベンゼンに0.1%のアイオノールを添加したものをを用い、流速は1ml/min、温度条件はカラム温度、130°C、示差屈折計部、130°C、脱気槽、160°Cに設定した。試料濃度はそれぞれについ

Table 2. The Comparison between the inherent viscosity  $[\eta] = [(\ln \eta_r)/c]$   $c=0.1g/100ml$  and the intrinsic viscosity  $[\eta]$

		$[\eta]$ Tetralin	$[\ln \eta_r/c]$ $c=0.1$	Difference
Fractionated	F-19	1.42	1.41	-0.01
	24	1.38	1.37	-0.01
	28	1.83	1.82	-0.01
	30	2.81	2.87	+0.06
	35	3.85	3.66	-0.09
Whole Polymer	G-84	2.42	2.42	0
	88	1.98	1.94	-0.04
	89 a	1.92	1.92	0
	90	1.83	1.80	-0.03

	$[\eta] \theta$	$M_\theta$	$M_w$
F-6	0.192	3.700	3.200
F-28	0.998	99.700	96.400
Whole Polymer	0.924	85.500	108.300

て適当に選り注入量は 2ml に統一した。

〔2〕 カラム分別の条件

直鎖状—ポリエチレンのカラム 分別は Francis の 方法<sup>8)</sup>で行った。40cmφ×60cm のカラム, Celite 545, 30~50メッシュを担体として用い, 温度は酢酸ブチル環流により126°C定温とした。溶媒—非溶媒系にはキシレン—*n*-ブチルセロソルブを用い, 安定剤としてアイオノールを0.2% 添加した。流速其他の条件は前報<sup>9)</sup>と同一にした。

〔3〕 分子量の測定

分別によって得られる各フラクションの粘度は溶媒としてテトラリンを用い, 温度130°Cでウッペローデ型粘度計を用いて測定する。Table 2 にテトラリン・130°Cにおける固有粘度,  $[\eta]$  と極限粘度,  $[\eta]$  の比較を示す。

$$[\eta] = \frac{(\ln \eta_r)}{c} \quad c = 0.1 \text{ g/100ml} \dots\dots\dots(1)$$

Tung<sup>10)</sup> も報告しているように固有粘度 (濃度, 0.1 g/100ml) は非常によい近似で極限粘度と一致している。したがってカラム分別によって得た各フラクションの分子量は(1)式によって求めた  $[\eta]$  が  $[\eta]$  に等しいとして, Tung の粘度式<sup>11)</sup>, (2)を用いて計算した。

$$[\eta] = 4.60 \times 10^{-4} \cdot M_w^{0.725} \dots\dots\dots(2)$$

$$[\eta] = 3.16 \times 10^{-3} \cdot M_\theta^{0.500} \dots\dots\dots(3)$$

$$[\eta] = 3.7 \times 10^{-4} \cdot M_n^{0.62} \dots\dots\dots(4)$$

Stacy<sup>12)</sup> らは  $\theta$ - 溶媒としてドデカノール -1 を用いて, 138°Cにおいて直鎖状ポリエチレンに対して極限粘度と分子量の関係を求めた。Table 2 に示すようにTung の式, (1)式より計算した分子量,  $M_w$ , と(3)式より計算した  $M_\theta$  とは分別試料についてはよく一致している。

ポリスチレンは開始剤, B.P.O., 64.5°C で乳化重合したものを分別した。各フラクションの  $[\eta]$  はトルエン溶媒を用いて30°Cで測定し, 粘度式<sup>22)</sup>(4)によって分子量を計算した。

3. 結果と考察

ゲル—溶媒系にポリマー溶液を添加した場合を考えると, ポリマー分子はゲルの中に拡散して行き, ゲル相と移動相の間に分配平衡が成立する。この拡散の速度と分配平衡定数は分子の大きさとゲルの Pore の大きさに依存する。溶液中での拡散係数および拡散速度は分子量が小さい程大きい。GPCにおける分離がゲル構造への拡散速度の違いによるものとする考えは Smith<sup>13)</sup> らによって提唱されている。しかし現在では溶出容量が溶媒の流速によって大きな変化を示さないことから, 分離は平衡あ

るいは準平衡条件下でゲル粒子からの溶質の立体的な排除によって行われると説明されている。

溶出容量,  $V_e$  と分子の大きさあるいは分子量との関係については種々の実験式, 理論式が提案されている。特にデキストラン・ゲルによる水溶性の蛋白質, 多糖類などの分離に対して理論的な分離機構の解析がなされている<sup>3,4)</sup>。しかしこれらの解析は分子量数千までの低分子量域において行われたものである。ビニールポリマーについて分離機構の定量的な検討は殆んどなされていない。

親水性および親油性ゲルによる分離について, 今日までに報告されている諸説をポリエチレン, ポリスチレンを試料として一連の検討を行った。

〔1〕 Moore の実験式

GPC法によって分子量分布を求める時の検量線として, Moore<sup>14)</sup> らは溶出容量,  $V_e$ に対して straight chain length をプロットした。ポリスチレン・ゲルを用い, 分布の狭いポリエチレン, ポリスチレンについて  $V_e$  に対して straight chain length の対数をプロットとすると, Fig. 1, 2 に示すように簡便に分子量との関係を見ることが出来る。

$$\log M = A - B V_e \dots\dots\dots(5)$$

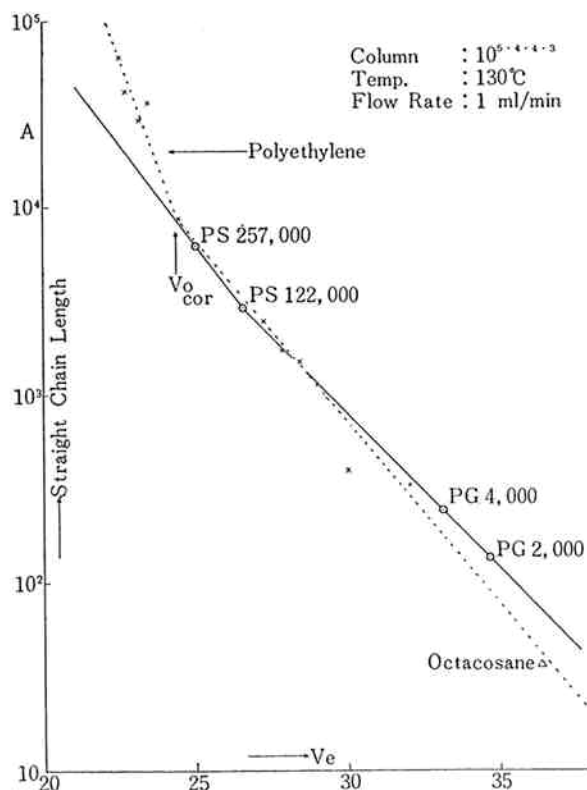


Fig. 1 Calibration Curves

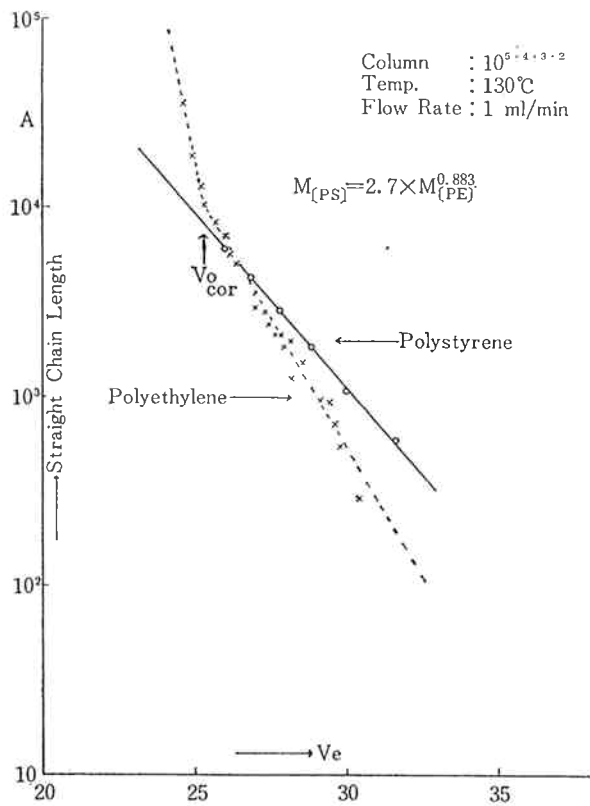


Fig. 2 Calibration Curves

Straight chain lengthは分子量,  $M$ によっても表わすことが出来るが, Meyerhoff<sup>15)</sup>は極限粘度,  $[\eta]$ , 慣性半径,  $R(\text{\AA})$ , あるいは  $M^{1/2} \cdot R$ を用いてもよい直線性が得られることを報告している。特に  $M^{1/2} \cdot R$ を用いるとポリマーの種類に関係なく共通の検量線に近いものが得られることを示している。実験式(5)によるプロットを Fig. 1, 2 に示す。Fig. 1は標準ポリスチレン;  $\bar{M}_w$  257.000 ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.10$ ),  $\bar{M}_w=122.000$  ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.23$ ), ポリプロピレングリコール; P4,000, P2,000, による検量線と分別ポリエチレンとの比較を示している。Fig. 2は分別ポリエチレンと分別ポリスチレンの比較である。これらの結果からも分るように同種のポリマーについては, 分子量と溶出容量との間に直線性を示すが, 異種のポリマーを一つの直線に乗せることはできない。このことは分離が分子の大きさによって行われると考えるならば, ポリマーのセグメント種により鎖の屈曲性が異なり, したがって溶液中でのポリマーの広がりが異なることから当然であろう。

高分子量ポリマーの溶出パターンから測定される空隙容量,  $V_o$  はカラム系 1, 2 についてそれぞれ 19.5, 20.0カウントである。この値は Waters のいっているカ

**Table 3.** Fractionated linear polyethylenes used as sample material.  
G. P. C conditions : column system 2.  $V_o \text{ cor}=25.2$   
 $V_i=16.3$  and  $V_t=46.2$  counts.

Fraction No	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$[\eta] = \frac{\ln \eta_r/c}{0.1 \text{ g}/100}$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$V_e$	Kd	Kav
2	1.08	0.164	0.330	30.4	0.319	0.247
3	1.10	0.255	0.606	29.8	0.282	0.219
4	1.11	0.312	0.802	29.6	0.270	0.210
5	1.10	0.381	1.06	29.4	0.258	0.200
6	1.12	0.387	1.08	29.1	0.239	0.186
7	1.09	0.459	1.37	28.7	0.214	0.167
8	1.02	0.526	1.65	28.5	0.202	0.157
9	1.07	0.543	1.72	28.2	0.184	0.143
10	1.08	0.652	2.21	28.1	0.178	0.138
11	1.08	0.607	2.01	27.9	0.166	0.129
12	1.10	0.677	2.33	27.8	0.159	0.124
13	1.10	0.685	2.37	27.6	0.147	0.114
14	1.10	0.747	2.67	27.4	0.135	0.105
15	1.10	0.835	3.12	27.3	0.129	0.100
16	1.10	0.888	3.39	27.2	0.123	0.095
20	1.17	1.28	5.64	26.4	0.074	0.057
21	1.22	1.41	6.41	26.1	0.055	0.043
22	1.23	1.64	7.88	26.0	0.049	0.038
23	1.30	1.88	9.54	25.7	0.031	0.024
24	1.41	2.17	11.6	25.3	0.006	0.005

**Table 4.** Fractionated polystylenes used as sample material.  
G. P. C conditions : column system 2.  
 $V_o \text{ cor}=25.2$   $V_i=16.3$  and  $V_t=46.2$  counts

Fraction No	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$[\eta]$	$V_e$	Kd	$K_{av}$
1	38.2	1.070	25.3	0.00	
3	25.5	0.833	26.1	0.0489	0.0429
5	17.9	0.669	26.9	0.0924	0.0810
7	12.2	0.526	27.7	0.136	0.119
9	7.79	0.399	28.6	0.185	0.162
10	4.58	0.287	29.8	0.250	0.219
11	2.90	0.216	31.5	0.342	0.300

ラム一本当りの容隙容量が約 25ml の値から計算される値とよく一致する。ただし、一カウントは 5ml である。

実験式(5)によるプロットの直線性からのずれは  $10^4 \text{ \AA}$  近傍でおこる。この値は用いたカラム系が  $10^5 \text{ \AA}$  のゲルを含むことから低過ぎると思われる。Pore の極大近傍での直線性からのずれの現象は THF 溶媒で低温における Moore<sup>16)</sup> らのデータにも見られる。カラムの最大 Pore 径の測定法に問題があると思われる。

高分子量のポリマーを溶出させることによって求まるカラム系の空隙容量よりも、分離の機構を考える場合にはカラム中の溶媒の全容量から有効に分離に寄与するゲル粒子内の溶媒の量を差引いた値を空隙容量とするのが妥当であろう。以下の分離機構の検討において我々はこの屈折点における溶出容量を補正空隙容量、 $V_{ocor}$  と定義する。

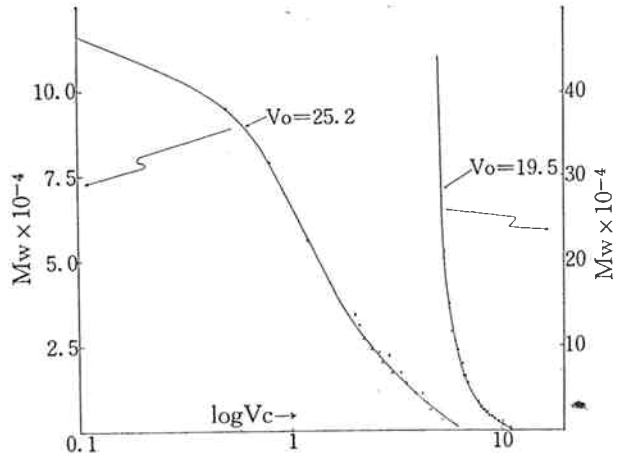
実験式(5)による表わし方と原理的には同じ意味をもつものであるが、分配係数、 $K_d$  を分子量の対数に対してプロットする方法もある。これは Sun<sup>17)</sup> らがポリアクリルアミド・ゲルを用いて蛋白質の分離に適用している。

[2] Brewer の実験式

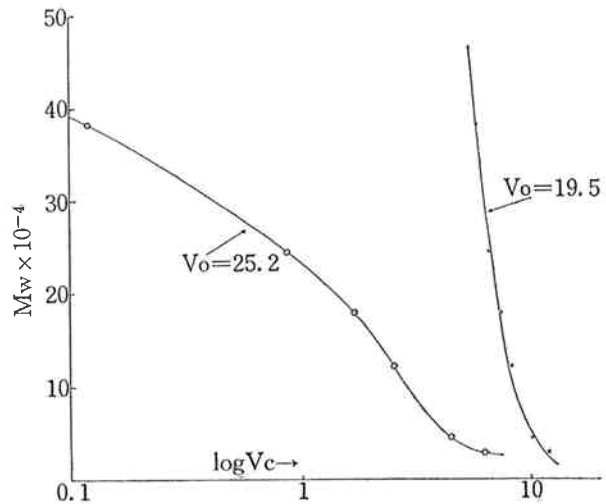
Brewer<sup>18,19)</sup> は天然ゴム、あるいはブチルゴムを詰めたカラムを用いてポリプロピレングリコール、高級アルコールについてクロマト分離を行っている。分子量と溶出容量と空隙容量の差の対数の間に直線関係があることを報告している。

$$M = -A \log V_c + B \dots \dots \dots (6)$$

$$V_c = V_e - V_o$$



**Fig. 3** Plot of  $M$  vs.  $\log V_c$  for fractionated polyethylene according to Brewer's equation (6).



**Fig. 4** Plot of  $M$  vs.  $\log V_c$  for fractionated Polystyrene according to Brewer's equation (6).

しかし適用した分子量範囲は10,000以下である。(6)式はガスクロマトグラフィーにおける検量線にしばしば使用されている実験式である。

Fig. 3, 4 に分別したポリエチレンおよびポリスチレンをカラム系2によって溶出して得た Table 3, 4 のデータを Brewer の式にしたがってプロットした結果を示す。分子量10,000までの低分子量域では直線で近似出来るが、それ以上の分子量域では直線性からのずれが大きいの。

[3] Porath の理論式

Porath<sup>3)</sup> はゲルの Pore を統計的に円錐形と仮定し、この円錐の全空隙容積に対する溶質分子が自由に浸透し

得る容積の比を分配係数,  $K_d$  として, 分子量との関係  
を導いた。

$$K_d^{1/3} = k \left[ 1 - K \frac{M^{1/2}}{(S_r - \alpha)^{1/3}} \right] \dots\dots\dots(7)$$

ただし,  $S_r$  は Solvent regain,  $\alpha$  はゲルに吸着した溶媒の補正,  $k$  および  $K$  は比例定数である。同一種のセグメントから構成されている屈曲性ポリマーでは, 慣性半径,  $R$  は分子量の  $1/2$  乗に比例するので, 溶質分子の大きさは分子量で表わすことができる。

$$R \sim M^{1/2} \dots\dots\dots(8)$$

ゲルの Pore に浸透し得ない大きな溶質分子では  $K_d = 0$  であり, 溶質は空隙容量で溶出される。溶媒分子と同程度の小さい分子では  $K_d = 1$  となり, カラム中の全溶媒量 ( $V_o + V_i$ ) が溶質を溶出させる量と等しくなる。通常のクロマトグラフよりも GPC では広い濃度範囲で  $K_d$  は一定となる。

一定のカラム系では溶出容量は  $K_d$  によって決まり, 次式で与えられる。

$$V_e = V_o + K_d \cdot V_i \dots\dots\dots(9)$$

ただし,  $V_i$  はゲル中の溶媒の体積である。

Porath はデキストラン・ゲルによる多糖類の分離に上記の理論式を適用して実験値とよい一致を得た。

Porath の理論を有機溶媒で膨潤するゲルに適用した例としては, Determann<sup>20)</sup> らの報告がある。彼らはゲルとしてメチルメタアクリレートとエチレングリコールディメタアクリレートの共重合物を用い, 溶媒としてクロロホルム-シクロヘキサン混合物 (3 : 1) を用いてポリスチレンの分別に対して Porath の理論が適用できることを示している。

しかし, 彼らを用いたポリスチレンは分子量, 100~2,500の範囲の非常に低分子量域である。

Table 3 のデータを(7)式によってプロットした結果を Fig. 5 に示す。 $V_o$  (=19.5カウント) を用いると直線で表わされる範囲は分子量約20,000までであり, 高分子量側では大きくずれる。 $V_{o,cor}$  (=25.2カウント) を用いると, カラム系の最大分離能, すなわち分子量に換算して約100,000の所までよい直線性を示す。

[ 4 ] Ogston の理論式

ゲルの網目構造を無限に長い直線状の棒がランダムに分布したものと仮定すると, Ogston<sup>21)</sup> の式(10)によって球状粒子に対する有効体積,  $K_{av}$  を計算することができる。

$$K_{av} = \exp [-\pi L (r_s + r_r)^2] \dots\dots\dots(10)$$

ただし,  $L$  はゲル鎖の濃度 ( $cm/cm^3$ ) であり,  $r_r$  はゲ

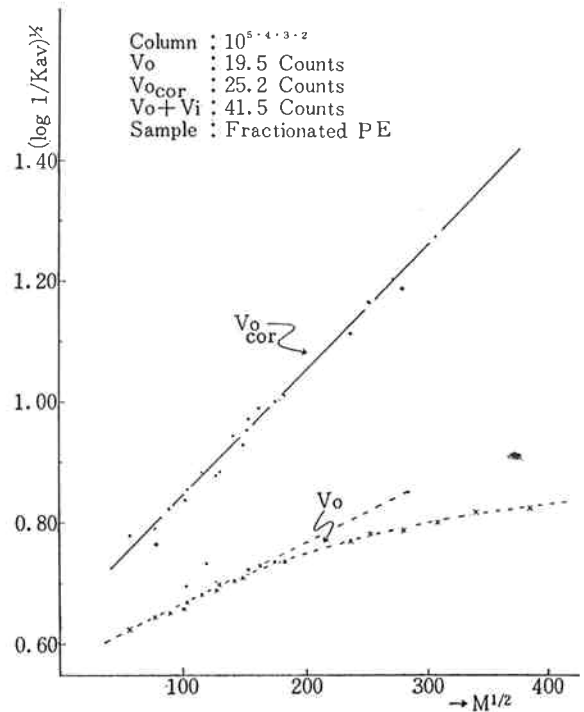


Fig. 5 Relationship between the cube root of the  $K_d$  value and the square root of the molecular weight

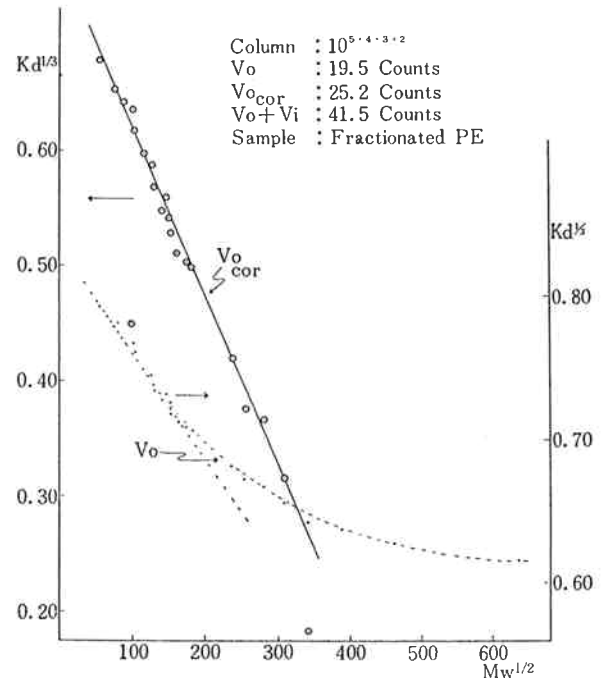


Fig. 6 Plot of  $(\log 1/K_{av})^{1/2}$  vs.  $M^{1/2}$  according to Ogston's equation.

ル鎖の半径である。 $r_s$  は(8)式によって分子量と関係付けられる球状粒子の半径である。

$$K_{av} = \frac{V_e - V_o}{V_t - V_o} \dots\dots\dots(11)$$

$K_{av}$  は(11)式によって計算される値であり, ここでは

$V_1$  はゲル相の全容種である。(10)式より

$$(\log^1/K_a)^{1/2} = \sqrt{\pi L} (r_s + r_r) \dots \dots \dots (12)$$

$$(\log^1/K_a)^{1/2} \sim M^{1/2} \dots \dots \dots (13)$$

(10)式は Laurent<sup>4)</sup>らがデキストラン・ゲルを用いて蛋白質の分離に適用している。

この Ogston の理論は Porath とは全く違ったゲルの Pore モデルから溶質分子の大きさと溶出容量の関係を導いている。しかし Porath, Ogston の理論は両者共、根底となる仮定はゲルによる分離が溶質分子の大きさに依存しているということである。

Fig. 6 は Table. 3 のデーターを(13)式によってプロットしたものである。Porath の理論と同様に  $V_0$  値を用いると、分子量約30,000までしか直線に乗らないが、 $V_{ocor}$  値を用いると非常によい直線性を示す。Fig. 5, 6の結果から分離に最も大きく寄与しているパラメーターは溶質分子の大きさであると結論できるように思われる。

#### 4. む す び

親水性および親油性ゲルによる分離の機構について、今日まで提唱されている一連の実験式、理論式を分類し、分別したポリエチレンおよびポリスチレンを用いて、ポリスチレン・ゲルによる分離の機構を検討した。

同種ポリマーについては、Moore の実験式は分子量と  $V_e$  との関係をよく表わしているが、異種のポリマーを同じ直線で表わすことはできない。

Porath, Ogston の理論式は従来の空隙容量、 $V_0$  を用いたのでは分子量がせいぜい30,000までしか適用できない。われわれは Moore の検量線プロットにおける屈折点から、補正した空隙容量、 $V_{ocor}$  を定義した。この  $V_{ocor}$  を用いると Porath, Ogston の理論式は広い分子量範囲で実験データーを非常によく説明することができる。

したがって定性的であるがGPCによる分離は、平衡あるいは準平衡条件下でゲルからの溶質分子の立体的排除によって行われると考えられる。

$V_{ocor}$  はカラム系の全溶媒量から分離に有効に利用される容積を差引いたものに相当する。 $V_0$  と  $V_{ocor}$  の差の原因として、ゲルの Pore による分離以外にゲル粒子の表面あるいはゲル粒子の間隙による分離が寄与していることも考えられる。

#### 文 献

- 1) 高木利治, 橋本 勉, 木戸士驥, 佐々木正明; 東洋曹達研究報告, **10**, 18 (1966)
- 2) F. Rodriquez, R. A. Kulakowshi, and O. K. Clark; *Charafacterization of silicones by Gel Permeation Chromatography*. Presented before the Division of Rubber Chemistry of the American Chemical Society, Philadelphia, October 1965
- 3) J. Porath; *J. Pure Appl. Chem.*, **6**, 233 (1963)
- 4) T. C. Laurent and J. Killander; *J. Chromatog.*, **14**, 317 (1964)
- 5) H. L. Berger and A. R. Shultz; *J. Polymer Sci.* **A2**, 3643 (1965)
- 6) H. E. Pickett, M. J. R. Cantow and J. F. Johnson; *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 917 (1966)
- 7) L. H. Tung; *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 375 (1966)
- 8) P. S. Francis, P. C. Cooke and J. H. Elliott; *J. Polymer Sci.*, **31**, 453 (1958)
- 9) 高木利治, 橋本 勉, 多田秀雄; 東洋曹達研究報告, **9**, 57 (1965)
- 10) L. H. Tung; *J. Polymer Sci.*, **20**, 495 (1956)
- 11) L. H. Tung; *ibid.*, **36**, 287 (1959)
- 12) C. J. Stacy and R. L. Arnett; *J. Phys. Chem.*, **69**, 3109 (1965)
- 13) W. B. Smith and A. Kollmans-berger; *ibid.*, **69**, 4157 (1965)
- 14) J. C. Moore; *J. Polymer Sci.*, **A2**, 835 (1964)
- 15) G. Meyerhoff; *Makromol. Chem.*, **89**, 282 (1965)
- 16) J. G. Hendrickson and J. C. Moore; *J. Polymer Sci.*, **A1**, 4, 167 (1966)
- 17) K. Sun and A. H. Schon; *Can. J. Chem.*, **43**, 969 (1965)
- 18) P. I. Brewer; *Polymer* **6**, 603 (1965)
- 19) P. I. Brewer; *J. Inst. Petrol.* **48**, 277 (1962)
- 20) H. Determann, G. Lüben and Th. Wieland; *Makromol. Chem.*, **73**, 168 (1964)
- 21) A. G. Ogston; *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1754 (1958)
- 22) A. Goldberg, W. Hohenstein and H. Mark; *J. Polymer Sci.*, **2**, 503 (1947)