

密度梯度管及其對高分子化合物的應用

馮之榴 胡毓瓚

一、引言

密度是任何物質的一個重要的物理參數。無論在研究工作中，或在實際應用中，在許多情況下必須具有這個參數，才能作進一步的計算，以及對數據的分析，或對其他與密度有關方面的研究。因此，測定密度的方法是否簡單，應用是否靈活，以及是否具有一定程度的準確性，是決定方法價值的重要因素。

測定高分子化合物的密度,在研究工作中的許多方面已經證實是有價值的。例如高分子化合物的精細結構,像纖維素纖維的晶態和非晶態部分的比^[1, 2],聚酰胺纖維的密度與拉伸度及退火的關係^[3],纖維素纖維在受化學或物理處理後密度的改變^[4, 5],以及觀察合成高聚物的聚合作用和結晶速率^[6]等等都有賴於密度的測定。

密度梯度管(density gradient column 或 tube)是利用懸浮法原理來測定密度的一種方法。其裝置簡單而操作也並不比其他一般懸浮法^[1, 7, 8, 9, 10]或其他方法複雜,但它却有能在同時測定一個範圍內不同密度的優點。如果操作嚴格的話,他的精確度也是相當地高。當密度梯度管的長度選擇適當,並在製備梯度管及進行實驗時嚴格控制溫度,能使密度的測定達到小數點第六位^[11]。這個方法近年來常應用於高分子化合物,而尤以天然或合成纖維為甚。

在液體中應用懸浮法來測定另一物體密度的原理,早在 300 多年前為 Galileo 所發現^[12]。一般文獻^[5, 6, 13, 14, 15]都認為 Linderstrøm-Lang^[6]首先用懸浮原理創造了密度梯度管,並將其發展到高度的完善和準確性^[11]。該作者描述它為一個測定密度的簡便方法,尤其當密度改變極小而需要一種高靈敏度的測定方法來觀察密度的改變時更為有用。以後 Tessler, Woodberry 和 Mark^[13]首先用它來測定天然和人造纖維的密度,以分析混合織物的成分,以及檢定紡絲過程和化學處理對粘液絲纖維結構的影響等等。他們並指出密度梯度管可用來作為研究纖維的結構均一性,以及其在受到處理後的改變的一個簡單而又有用的方法。密度梯度管亦為 Boyer, Spencer 和 Wiley^[6]用來觀察高聚物的聚合作用和結晶速率。以後 Preston 和 Nimkar^[14]用來測定乙酰化棉纖維的密度,並指出這個方法對兩種不同纖維的混合物的定量分析的價值,以及通過應用偏光幕使適宜於對極為細短的單纖維的密度測定。Stock 和 Scofield^[15]用來進行對羊毛織物在防縮處理過程中吸收樹脂量的研究。Orr 等^[5]用這方法來快速測定原棉以及棉纖維在受到各種不同的化學和物理處理後密度的變化,例如乙酰化、絲光、殘甲基化、解晶、酸解、溶劑交換、球磨以及研磨等。Ward 和 Bartulovich^[17]報導了他們應用密度梯度管來分離羊毛錠形細胞的兩個主要部分的初步工作,這兩部分的密度和含硫量都是不相同的。但是最近 Austin 和 Roberts^[18]將用密度梯度管法以及 Abbott 和 Goodings 懸浮法^[10]測定降解棉纖維的密度作了一個比較,指出由統計分析結果所示,在測定降解棉纖維的密度上,以及在他們所用的濕度範圍內,密度梯度管法是比較不靈敏而數據的準確性亦較低。同時兩種方法是不能互換的,即兩種方法之間的差別是有統計意義的。

二、密度梯度管的製備

密度梯度管亦稱比重梯度管,裝置非常簡單,有用兩端有球形貯蓄池的玻璃管的,如圖 1A;也有用普通有蓋的量筒的,如圖 1B。在這玻璃管或筒內,上下各半裝有兩種密度不同但能互相混合的液體。這兩種一重一輕的液體在管內被適當地混合後,就形成一種具有自頂到底有連續性改變的密度梯度的混合液體,所以就稱之為密度梯度管。如以密度對管的高度作圖,通常得到一個 S 形的曲線,如圖 2 所示。其中部約三分之一是極近乎直線的。如以物體投入管中,則即沉入液體,直至達到與物體密度相同的地方就懸浮着,於是由物體在管內的位置,從標定曲線即可測得它的密度。

密度梯度管的製備及其穩定性

密度梯度管製備的方法非常簡單,在好多文獻中^[5, 6, 14, 15]都已提到。Linderstrøm-Lang 和他的合作者^[11, 16]以及 Boyer 等^[6]曾採用兩端有球形貯蓄池的玻璃管,其他大部分都採用普通有蓋的量筒,或在普通量筒上裝以一個特製的有乾燥作用的蓋,以保持管內液體的乾燥^[14]。

製備梯度管的方法有兩種。第一種比較簡單,就是把兩種密度不同的液體或混合液體等量

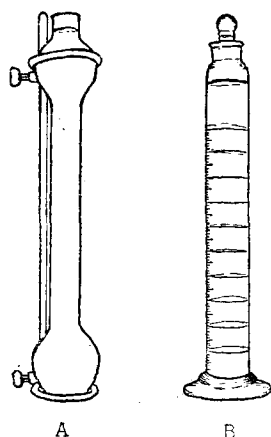
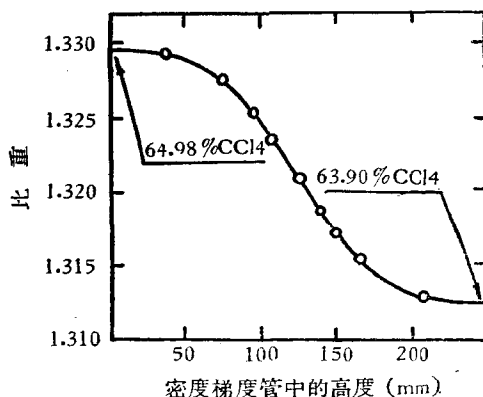


圖 1. 密度梯度管

圖 2. 密度梯度管的標定曲線^[15]
(四氯化碳——二甲苯)

地輕上重下放入管中。放入的方法也有兩種，一是先把較重的液體或混合液體倒入管子的下半部分，然後將較輕的液體很輕地徐徐倒入，使保持兩液體間的交界面。最後用一根長的攪棒用旋轉和上下的動作攪動約 10 秒鐘，將這交界面破壞。以後就在恆溫下放置，使之形成梯度；一般都放置 24 小時，但亦有在 48 小時後才使用的。或者將較輕的液體先倒入管子的下半部，然後通過一個頸部直達管底的長頸漏斗慢慢將重的液體導入。以後再用同樣方法將兩種液體的交界面破壞，以及在恆溫下放置 24—48 小時，使梯度達到穩定。

第二種製備方法是將一系列兩種不同液體的混合物很小心地由重而輕地一層層倒入玻璃管中。這一系列混合液體是以一定的比例配合成的，使每一層混合液體與他上下鄰層在密度上各相差一個一定的差數。當全部液體倒入後，可不加攪拌，亦可稍稍加以攪拌，然後放置在恆溫下使形成梯度並使達到穩定。使用這種方法而略加攪拌時，約在 6 小時後其梯度就能穩定。無論在那種方法中，擴散作用使梯度在數小時內就形成，並在 24 小時後是足夠穩定而可供使用了。

當聽到這個方法時的第一個印象，一定會感覺到這種密度梯度是非常不穩定而且是不持久的。但是梯度管的性能和穩定性等是完全依賴於它的製備方法以及在使用時的情況。假如製備精確，溫度控制嚴格，以及使用適當的話，那末密度梯度一旦形成之後，其穩定性是驚人的。梯度一般都能保持幾個星期，在 Preston 和 Nimkar 的工作中曾保持三個月之久，同時能反覆地把試樣放入管中並自其中撈出而不嚴重地改變其梯度，其改變是在實驗誤差範圍之內。要指出的是，密度梯度的穩定性和持久性又與梯度所包括的密度範圍有很大關係。當所包含的密度範圍大時，即頂點與底部的密度相差很大時，增加了混合的傾向，因此在同樣長度的管內密度範圍較大的梯度是比較不穩定而又比較不持久。

使用數星期後的密度梯度管，梯度就有相當的改變，尤以頂部及底部為甚。我們可以重新製備，但也可以不全部重配而修正它的梯度。我們可以用一個移液管先插入底部吸出約 50 毫升，然後從頂部吸出同樣的量，再在頂底部各加入原來的液體。於是在輕輕攪動和混合並經相當時間的擴散作用後，可使其中部再接近於線性的梯度。

液 體 的 選 擇

許多液體都可用來製成令人滿意的密度梯度管。但在實際應用中，在選擇液體時必須考慮下列幾點：(1)所用的兩種液體必須互不起化學作用，(2)液體的粘度和揮發性必須相當低，(3)兩種液體必須能相互混合，而在混合中體積是有加和性的，(4)液體對所要在其中測定密度的試樣必須是惰性的，以及(5)最好是要比較便宜的試劑。

在這些限制下，仍常不難選到包括一個相當廣的密度範圍的一些液體。同時對靈敏度也常有一個相當靈活的選擇。

乾燥的有機液體適用於需要避免水分影響的情況之下；否則可用糖或鹽的水溶液。在普通溶劑中常用的有庚烷、火油、各種二甲苯、溴化苯、四氯化碳和五氯乙烷。此外二溴乙烯、四溴乙烷以及二碘甲烷等較重的液體在需要較高密度時使用。

重的組成部分並不一定要是液體，也可採用很容易溶解在輕的液體中的某種固體。當用固體的水溶液來做梯度管時，水合三氯乙醛是很適宜的一種，因為它是一種非電解質，同時它的密度相當高而其溶解度亦大。

Tessler, Woodberry 和 Mark^[12] 用二甲苯和四氯化碳時，能得到一個在密度為 0.996 和 1.495 之間的綫性梯度。如用四氯化碳為重液體而以二甲苯和溴化苯的混合液體為輕的組成部分時，則在密度 1.4 和 1.6 之間能得到很好的綫性梯度。Boyer, Spencer 和 Wiley^[6] 指出，在某些情況下，有些有機液體為高分子化合物所吸收，是產生誤差的一個可能性，所以在選擇液體時亦須注意到這一點。例如有些試劑雖不為酒綸¹⁾所吸收，但仍能進入非晶態的酒綸。他們又指出氯化鋅的水溶液是很適宜於酒綸，但它的缺點是粘度大且不易使浸入物濕潤，可稍加濕潤劑來補救。

在選擇兩種液體時，如密度相差很遠，則所得密度梯度的範圍將較大，梯度的斜率也就較大，因而準確度就較低。相反，如選用兩種密度相差很小的液體，所製成的密度梯度的準確度和靈敏度較高，但能用來測定密度的範圍就較小了。

三、密度梯度管的標定

當密度梯度管製後，必須經過標定，然後用來進行測定或觀察密度的變化。

標定密度梯度管的方法在文獻上記載的有三種：(1) 用已知不同濃度的鹽的水溶液的小滴，滴入並使懸浮在已製成的密度梯度管中。然後測得各小滴在梯度管中的高度，並以高度對密度作圖，就能得到這個密度梯度管的標定曲綫。(2) 比色法，在所用兩種液體的任一種中加入一種能溶解的染料，然後測定整個密度梯度管自頂到底顏色的改變。由此可得出在不同高度兩種液體的比和密度，就可作圖。(3) 先製備已知密度的固體小珠，這些小珠對所用溶劑是穩定的，既不溶解也不溶脹。然後將小珠置於密度梯度管中，測得它們在管中平衡位置的高度，同樣以高度對密度作圖，即得標定曲綫。標定後可將小珠取出，亦可將小珠留在管中作為參考點。參考點的方法有一個優點，就是當溫度有細微改變而使密度梯度有所改變時，因為有參考點的存在，就不必重新標定，因此使溫度控制不成為一個十分嚴重的問題，操作方面較為方便。Orr 等^[5] 指出，如將小珠留在管中作為永久參考點時，試樣的密度可用在兩參考點間的內插法來計算，可得到相當程度的準確性。此外在特殊情況下測定不同高度液體的折光指數的方法也有所採用。

上述三種標定方法的結果都是極相符合的，所以按照情況採用任何一種方法來標定，都可得到滿意的結果。

在第三種方法中，一般都用玻璃小珠，按照 Orr 等^[5] 玻璃小珠是用薄壁玻璃管在小的氧焰中將兩頭封閉而成。改變玻璃管壁的厚薄以及其中的空間，就能得到密度不同的玻璃小珠。小珠的大小最好是直徑為 2—3 毫米，長度要盡可能地短，使不超過 3 毫米。在製成數百小珠之後，先把它們分成近乎均勻的密度不同的幾組。於是從這些中選出一個主組，包括所要的密度範圍。然後將這一組小珠逐個在恆溫下用四氯化碳同二甲苯在比重瓶中滴定，來精確地校準小珠的密度。須要注意的，就是在滴定時必須使比重瓶中液體有足夠的混合，使不產生梯度。他們又指出

1) 酒綸為 Saran 的譯音，是二氯乙烯和氯乙烯的共聚物。

最好能用有色的玻璃來做主組的小珠，因為這樣在梯度管中能更容易地被分辨出來。

Stock 和 Scofield^[15]所用的小珠是以樹脂製成。他們先用兩種聚脂樹脂的混合物放在毛細管中使成形，然後取出，並將它們切成適當的長度。改變兩種樹脂的比，就能製成密度不同的小珠。當一系列密度不同的小珠製成後，同樣在嚴格的溫度控制下，用四氯化碳和二甲苯的混合液體，以沉浮法將他們精確地校準。所製成的小珠的密度須在所要求的範圍內，而小珠間密度之差必須很小。他們更進一步觀察了這些已校準的小珠的準確度和穩定性，他們把小珠浸在四氯化碳和二甲苯的混合液體中數星期之久，然後再進行校準。在兩次校準中和使用後，小珠密度的改變並不超過實驗誤差。Stock 和 Scofield 又進行了溫度對小珠和試樣在管內地位的影響的工作。他們得到的結果是這樣，在總的溫度改變是 2°C 時，所產生的誤差不超過 0.05%。

密度梯度管經標定後，梯度管中任何一點的密度可從所用標定物的密度對它們在梯度管中的位置作圖而得到。所得到的曲線在前面已指出是 S 形的，如圖 2 所示。曲線中部是接近直線的，上下兩端則為非線性，當接近頂和底兩端時，梯度漸減，即其靈敏度增加。由試樣在梯度管中的位置和標定曲線，就能得到試樣的密度。

四、密度梯度管在分子化合物中應用的幾個例子

密度梯度管是不同於一般懸浮法的，它的特點是具有一個相當範圍的密度梯度。因此這個方法能同時測定在某一範圍內不同物體的密度。又因為它具有一定的穩定性，所以能用來觀察物體密度隨時間的改變（例如結晶過程，見後）。密度梯度管對分子化合物的應用，除了因為操作方便，特別用於測定纖維的密度外，其他方面的應用都是基於上述兩個特性的，在第一節中已提到一些。現在詳細舉幾個例子於後，以供參考。

纖維密度的測定

要準確測定纖維的密度是比較不容易的，過去所用的懸浮法中如滴定法和昇溫法在操作上非常複雜，因而是比較麻煩的^[1, 7, 8, 9]。自從 Tessler 等^[13]採用密度梯度管來測定纖維的密度以來，這個方法在測定纖維密度上的應用時有所見^[5, 14, 15, 16]，因為它的操作比較簡單而應用靈活，以及所得結果亦具有一定程度的準確性。

一般纖維都是具有吸濕性的物質，而它們的密度又是含水量的函數，所以在測定纖維密度時對含水量的控制是很重要而須要加以注意的，不然就很難得到精確的結果。一般情況下都是在乾燥液體中來測定纖維的密度。

在製備密度管前須先將液體乾燥，在製得的梯度管中仍須繼續保持乾燥；纖維的試樣亦須預先乾燥。

通常將所選定的液體先放在優良的乾燥劑上數日以乾燥之。五氧化二磷雖然是一種優越的乾燥劑，但是 Hermans 和 Vermaas^[17]曾指出不純的五氧化二磷中所含的三氧化物對在四氯化碳中測定纖維素纖維的密度是有不良影響的，以致得不到重複性；因之在測定纖維素纖維工作中宜避免使用五氧化二磷。常用的乾燥劑有硫酸鈣等。Orr 等^[5]在製備密度管後用一條乾燥的熱棉綫或粘液絲綫掛入管中作進一步的乾燥，並使在實驗時繼續保持乾燥。綫的下端懸一重量使它垂直而穩定地掛在管中，不干擾試樣。另外 Preston 和 Nimkar^[14]在密度梯度管上裝置一個特製的裝有乾燥劑的蓋來保持管內液體的乾燥。

試樣的乾燥一般是先將試樣放在優良的乾燥劑上數日，在實驗開始前放在乾燥的製備密度梯度所用的輕液體中煮沸數分鐘作進一步的乾燥和除去試樣中所含的空氣。然後立即將試樣置入密度梯度管中，待達到平衡即可測定它的位置。一般在數小時後即趨平衡。如果試樣不宜於在所用的液體中煮沸，可將試樣在乾燥劑上放置較長的時間以使之徹底乾燥，以及採用其他方法

表 1 棉纖維在處理前後的密度^[5]
(Hermans 法與密度梯度管法的比較)

試 樣	測 定 方 法	處 理 方 法			
		未經處理	部分羧甲基化	絲 光	胺 化
Rowden 41B	Hermans	1.551	1.531	1.531	1.512
	梯 度 管	1.550	1.530	1.534	1.512
Acala 1517	Hermans	1.551	—	1.525	1.510
	梯 度 管	1.550	1.540	1.534	1.508
SxP	Hermans	1.546	1.532	1.532	1.512
	梯 度 管	1.549	1.540	1.534	1.510
Coker 100 Wilt	Hermans	1.551	1.538	1.521	1.511
	梯 度 管	1.550	1.538	1.530	1.507
Stoneville 2B	Hermans	1.551	1.536	1.526	—
	梯 度 管	1.550	1.537	1.529	1.507
Deltapine 14	Hermans	1.551	—	1.521	1.510
	梯 度 管	1.550	1.539	1.534	1.507
平 均	Hermans	1.550	1.534	1.526	1.511
	梯 度 管	1.550	1.539	1.533	1.509

註：密度單位為克/厘米³。

來除去試樣中所含的空氣，例如 Austin 和 Roberts 所用的離心法^[18]。Orr 等^[5]在測定棉纖維經化學處理前後的密度的工作中，將在乾燥劑上乾燥過的試樣先在乾燥的二甲苯中加熱到 110°C 經 2 小時作進一步乾燥，再在四氯化碳中煮沸 10 分鐘以除去所包含的空氣，這可用試管浸入恆溫浴裏來進行。然後立即將試樣放入梯度管中。他們發現至少需 4 小時才能得到平衡的數據，但在 24 小時後讀數。所得的結果和用 Hermans 滴定法^[5]所得結果的比較列於表 1。由此以及其他工作^[13, 14, 15]可見密度梯度管對測定纖維密度來說是一個適當的方法。

在這裏要附帶指出的，就是測定密度時所採用的纖維試樣的製備方法一般視原來樣品而定。最普通的是將纖維捏成小球，如為紗綫可剪成小段，如為織物亦可剪成小塊，另外也可以極短的單纖維放入。不過要注意的就是試樣在管中達到平衡所需的時間是與它的形式有關。如果所用的試樣是極小的單纖維，或者試樣的折光指數接近於所用液體的折光指數，那末在普通光綫之下將很難看清。可利用纖維的各向異性來解決這個問題，就是在密度梯度管的前後各放一塊偏光幕，二者的幕軸必須相互垂直，在後面用一個 60 瓦長約 10 吋的管形燈泡為光源。這樣在暗的背景上就出現了發光的纖維，因此極短纖維也就很容易被看到了^[14]。這個裝置非常簡單，示於圖 3。

相轉變的研究

如將橡膠或塑料給以適當的熱處理，使變成非晶態試樣，當放入密度梯度管中時，首先懸浮於一定密度的位置，而當慢慢結晶時，密度隨之增加，試樣亦隨之沉入較低的相應密度的地位。由此可以相當方便地連續不斷地觀察和研究結晶前的誘導期以及結晶的速率。

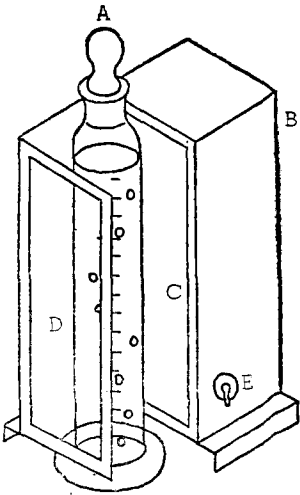


圖 3. 偏光幕的裝置^[14]

A——密度梯度管； B——光源
C——偏光幕，其偏光平面垂直於水平； D——偏光幕，其偏光平面平行於水平； E——光源開關。

Boyer 等^[6]用二氯乙烯和氯乙烯的共聚物來觀察並驗證了這個應用的可能性。他們用這共聚物的薄膜($0.025 \times 0.5 \times 0.5$ 吋)在 190°C 熔融,接着在冰水中淬火,使過冷至非晶態。然後使之乾燥,再用四種不同的方法處理。於是將試樣放入梯度管中,隨時間而觀察並記錄試樣在管

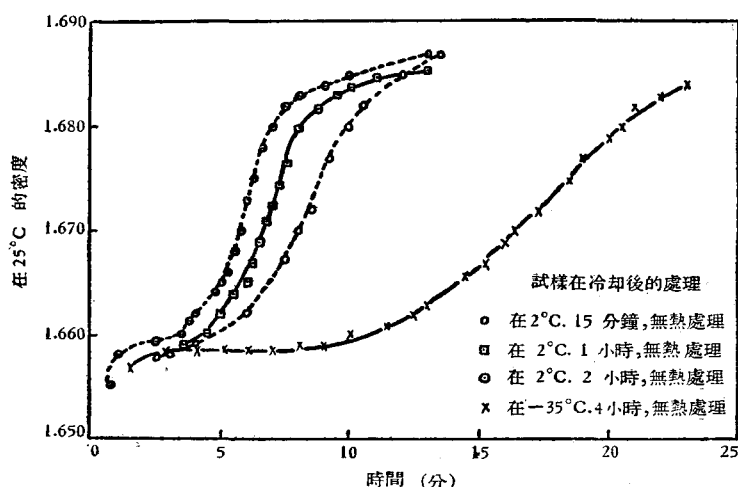


圖 4. 過冷二氯乙烯—氯乙烯共聚物在 25°C 時結晶的密度—時間曲線^[6]
(所有試樣都含 7% 增塑劑)

中的位置。圖 4 所示即為他們所得的結果。密度梯度管中所用的液體為氯化鋅的水溶液。

這個方法特別適用於結晶較快的高分子化合物。例如上面例子中的共聚物,因後處理的不同而有很快結晶的,如果使用普通膨脹計方法,封閉試樣所需時間就會影響了速率的觀察。當然在許多情況下,甚至密度梯度管的方法也還是不够快的;同時膨脹計在其他方面也有它一定的優點。

共 聚 物 的 檢 查

Boyer 等^[6]提出在某些情況下利用密度梯度管來檢查工業生產共聚物中均一性的方法。

在進行共聚的時候,由於單體進入共聚物鏈的次序是決定於單體的競聚率,所生成共聚物具有一定的組份。同時剩餘單體的成份在反應過程中也一直在改變,影響着繼續形成的共聚物的平均成分。因此在工業中高轉化率下所得到的共聚物包含着兩種不均一性,就是在任何一瞬間所生成的一個組成範圍,以及平均成分的逐漸改變。

假如兩種不同單體分別形成的高聚物的密度相差很大,那末由這兩種單體所形成的共聚物的成份應可由它的密度來測定。當所形成的共聚物溶解在剩餘單體中時,在高轉化率下所得的試樣是具有不同組份共聚物的混合物,以致密度的測定就失去意義。但是在二氯乙烯和少量氯乙烯的共聚情況下,所得的共聚物是不溶於剩餘的單體而是相繼沉出,因此從這共聚物在密度梯度管中浮沉的分佈可觀察其不均一性。Boyer 等觀察了兩種不同二氯乙烯和氯乙烯共聚物的樣品。一種是均勻的,另一種是不均勻的,由後者在密度梯度管中分散的情況算出這樣品所含氯乙烯的成分,以克分子百分數計 0—34%。

聚 合 速 率 的 研 究

利用密度梯度管,通過聚合物的密度,可以研究共聚的速率,特別是具有交聯的共聚物。Boyer 等研究了苯乙烯和 5% 二乙烯苯體系共聚的速率。將一系列裝有相同組分混合物的封管自反應浴中隨時間逐個取出,從每一樣品上切下小塊試樣放入密度梯度管中,由試樣在密度梯度管中的位置,可以看出整個聚合反應的過程。所用的液體是乙烯乙二醇和甲醇的混合物。

這個方法唯一的缺點是聚合物中剩餘單體會滲入密度梯度管內的混合液體中，使試樣的表觀密度隨時間而增加。假如能將試樣放入後盡快讀數，那末由此而來的誤差能減到極小，以致可以忽略不計。

參 考 文 獻

- [1] P. H. Hermans, "Contributions to the Physics of Cellulose Fibers," Elsevier Publishing Co., Inc., New York, 1946.
- [2] F. P. Price, *J. Chem. Phys.*, **19**, 973 (1951).
- [3] C. E. Black, III and M. Dole, *J. Polymer Sci.*, **3**, 358 (1948).
- [4] C. J. Malm, C. R. Fordyce and H. A. Tanner, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 430 (1942).
- [5] R. S. Orr, L. C. Weiss, H. B. Moore and J. N. Grant, *Textile Research J.*, **25**, 592 (1955).
- [6] R. F. Boyer, R. S. Spencer and R. M. Wiley, *J. Polymer Sci.*, **1**, 249 (1946).
- [7] P. H. Hermans and D. Vermaas, *J. Polymer Sci.*, **1**, 149 (1946).
- [8] P. H. Hermans, J. J. Hermans and D. Vermaas, *J. Polymer Sci.*, **1**, 156 (1946).
- [9] P. H. Hermans, J. J. Hermans and D. Vermaas, *J. Polymer Sci.*, **1**, 162 (1946).
- [10] N. J. Abbott and A. C. Goodings, *J. Textile Inst.*, **40**, T232 (1949).
- [11] K. Linderstrøm-Lang and H. Lanz, Jr., *Mikrochim. Acta*, **3**, 210 (1938).
- [12] C. H. Lindsley, *Textile Research J.*, **22**, 287 (1952).
- [13] S. Tessler, N. T. Woodberry and H. Mark, *J. Polymer Sci.*, **1**, 437 (1946).
- [14] J. M. Preston and M. V. Nimkar, *J. Textile Inst.*, **41**, T446 (1950).
- [15] C. R. Stock and E. R. Scofield, *Textile Research J.*, **21**, 521 (1951).
- [16] K. Linderstrøm-Lang, *Nature*, **139**, 713 (1937).
- [17] W. H. Ward and J. J. Bartulovich, *Textile Research J.*, **25**, 888 (1955).
- [18] J. C. Austin and J. S. Roberts, *Textile Research J.*, **26**, 303 (1956).
- [19] P. H. Hermans and D. Vermaas, *J. Polymer Sci.*, **5**, 734 (1950).