

# 酸化鉄粒子汚れに対するアニオン性ポリビニル アルコールの汚染防止作用

尾畑 納子, 桑原 宣彰

(富山女子短期大学)

平成2年11月17日受理

## Prevent Effect of Anionic Poly (Vinyl Alcohol) on the Deposition of $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles

Noriko OBATA and Nobuaki KUWABARA

*Toyama Women's College, Toyama 930-01*

On cellulose and polyester films, the effect of addition of anionic poly(vinyl alcohol) (copolymer of vinyl acetate and sodium allyl sulfonate, designated as S-PVA) on the deposition of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles was examined in suspended solution of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The results obtained were as follows.

(1) According to observation by scanning electron microscope, the particle size of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposited on polyester fabrics varied with the amount of addition of S-PVA.

(2) The degree of deposition of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the films decreased as the addition of S-PVA increased. This was also observed on the fabrics. However, at a small amount of addition ( $10^{-4}$ – $10^{-3}$  g/100 ml), the degree of deposition of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> became extremely low in the case of films, but such extreme lowering was not observed in the case of fabrics.

(3) The coagulation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles was examined in S-PVA solutions. At concentrations between  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  g/100 ml,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles remarkably coagulated. This concentration region was accordance with the concentration region in which the deposition of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on films extremely decreased.

(4) Thus, the extreme lowering in the deposition at a small amount of addition of S-PVA is supposed to be due to the mechanical disconnection which is caused by the coagulation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. The coagulation may be caused by the formation of cross-linkage between S-PVA and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles.

(Received November 17, 1990)

**Keywords:**  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 酸化鉄粒子, film フィルム, coagulation 凝集, soil deposition 汚染.

### 1. 緒 言

すでに著者らはアニオン性ポリビニルアルコール（以下 S-PVA）の汚染防止作用について検討し、酸化鉄粒子汚れをモデル粒子とした場合、メン布、ポリエステル布のいずれに対しても汚染防止効果を有することを認め<sup>1)2)</sup>。また、既報<sup>3)</sup>では S-PVA の定量方法について検討し、酸化鉄粒子表面への S-PVA の吸着量、ならびに布への S-PVA の吸着量を測定した。その結果、酸化鉄粒子表面への S-PVA の吸着機構は Langmuir 型であり、さらに吸着量と汚染防止効果との間には関係がある

ことがわかった。

一般に、CMC のような高分子電解質が再汚染防止作用を示すのは、汚れ粒子に吸着した高分子アニオンどうしの電氣的反発によって粒子の分散が安定に保たれるためといわれている<sup>4)</sup>。しかし、高分子電解質による再汚染防止効果を電氣的反発のみですべて説明することは無理があると考えられる。

そこで本報では、S-PVA による汚染防止効果を明らかにするにあたり、わずかな濃度変化によって汚染性が大きく変化する低濃度領域に注目し、酸化鉄粒子の分散

および凝集と汚染性との関係について調べるとともに、凝集に及ぼす S-PVA の作用機構について考察した。

## 2. 実験方法

### (1) 試料

汚れ粒子モデルには既報<sup>3)</sup>と同様の顔料用酸化鉄トダカラー 120R (戸田工業製) を使用した。この粒子の前処理としては 0.1 N の硝酸溶液で表面の不純物を除去したのち、水洗した。さらに 0.1 N のアンモニア水で洗浄後、蒸留水で十分すすぎを行い、105°C で 48 時間乾燥した。なお、酸-塩基溶液中における酸化鉄分散液の pH の変化から、pH 6.8 付近に荷電零点を有することを確認した。

使用した水溶性高分子は酢酸ビニル-アリルスルホン酸ナトリウム共重合体およびそのケン化物 (日本合成化学工業製、以下「S-PVA」とする) で詳細は Table 1 に示す。これらは、メタノールで精製した後、恒量になるまで真空乾燥した。汚染実験に用いた基質は、セルロースフィルム (二村化学工業製セロファン #300、以下「セロファン」とする) とポリエステルフィルム (帝人プラスチック研究所製、以下「PET」とする) である。いずれもベンゼン-エタノールの混合溶媒で洗浄したのち、蒸留水で十分すすぎ、フラットになるようフレームにはさんで自然乾燥した。

その他の試薬はすべて市販特級品を用いた。

### (2) 汚染布の電子顕微鏡観察

ポリエステル汚染布の表面に付着した酸化鉄粒子の状態は電子顕微鏡 (日本電子機, JSM-T300) を用いて観察した。

### (3) 基質フィルムへの酸化鉄粒子の付着量の測定

汚染したフィルムに付着している酸化鉄粒子の付着量は、濃塩酸に 20°C で一昼夜浸漬したのち、原子吸光度計 (Jarrell-Ash 社製, AA-855 型) で測定した。

### (4) フィルムの汚染実験

フィルムを汚染する場合に布と同様の方法<sup>1)</sup>で行うと、汚染中に汚染びんのガラス壁面に付着したり、あるいは

フィルムどうしが付着したりして均一な汚染試料が得られない。そこで、5 cm × 5 cm のプラスチック製フレームにフィルムをはさんで、汚染びん (内径 5.1 cm、高さ 6 cm) 内の中央に垂直に固定し、振とう機 (大洋科学工業製, MONOSHIN II 型) で振幅 35 mm、毎分 120 回の速度で振とうさせて汚染した。なお、汚染実験は 4 回繰り返した。

汚染率 ( $d_*$ ) はカラーコンピューター (スガ試験機製, SM-30) で透過度を測定し、汚染前後の透過率から (1) 式により求めた。

$$d_* = (T_0 - T) / T_0 \times 100 \quad (1)$$

T: 汚染フィルムの透過率 (%),  $T_0$ : 汚染前の透過率 (%)。

### (5) 分散度の測定

S-PVA 濃度を  $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-1}$  g/100 ml に調製した溶液に、それぞれ 0.02, 0.05, 0.07 wt % の酸化鉄粒子を分散させ、ウケナ比色管に移す。20°C で 48 時間静置後、上澄み液を 3 ml 採取し、分光光度計 (日本分光工業製, UVIDEC-610C) で透過率 ( $\lambda = 350$  nm) を測定し分散度 ( $I/I_0$ , I: 酸化鉄粒子分散液の透過率 (%),  $I_0$ : ブランクの透過率 (%)) とした。

## 3. 結果と考察

### (1) 汚染布の電子顕微鏡写真による観察

S-PVA の濃度を変えた溶液における、酸化鉄粒子のポリエステル布への付着状態を電子顕微鏡で観察した。その写真を Fig. 1 に示す。S-PVA を添加しない場合、(A) に示すように 0.02  $\mu$ m 程度の細かい粒子が繊維表面をおおっている。S-PVA I を  $1 \times 10^{-3}$  g/100 ml 添加すると、(B) に示すようになり凝集した粒子に変わる。さらに  $5 \times 10^{-3}$  g/100 ml まで増加させると、(C) のように逆に凝集した粒子の付着がかなり減少し、 $1 \times 10^{-1}$  g/100 ml という高濃度になると (D) に示すように凝集粒子も細かい粒子もほとんど観察されなくなる。S-PVA II の場合でも、同様な汚染防止効果が確認された。

この写真から、S-PVA の汚染防止効果は、汚染粒子と基質の相互に吸着して生じる電気的反発などの界面化学的な要因以外に、分散・凝集による粒子の大きさや形状の変化といった因子についても考慮する必要のあることが考えられる。

### (2) フィルムの汚染に及ぼす S-PVA の影響

#### 1) フィルムの汚染条件の検討

基質の種類による違いのほかに、布の織りや繊維間の

Table 1. Characteristics of used S-PVA

Polymer	a	b	c	p
S-PVA I	0	1.0	0.033	270
S-PVA II	0.98	0.02	0.033	270

a, degree of saponification (mol); b, degree of acetate residue (mol); c, degree of modification (mol); p, degree of polymerization.

## 酸化鉄粒子汚れに対するアニオン性ポリビニルアルコールの汚染防止作用

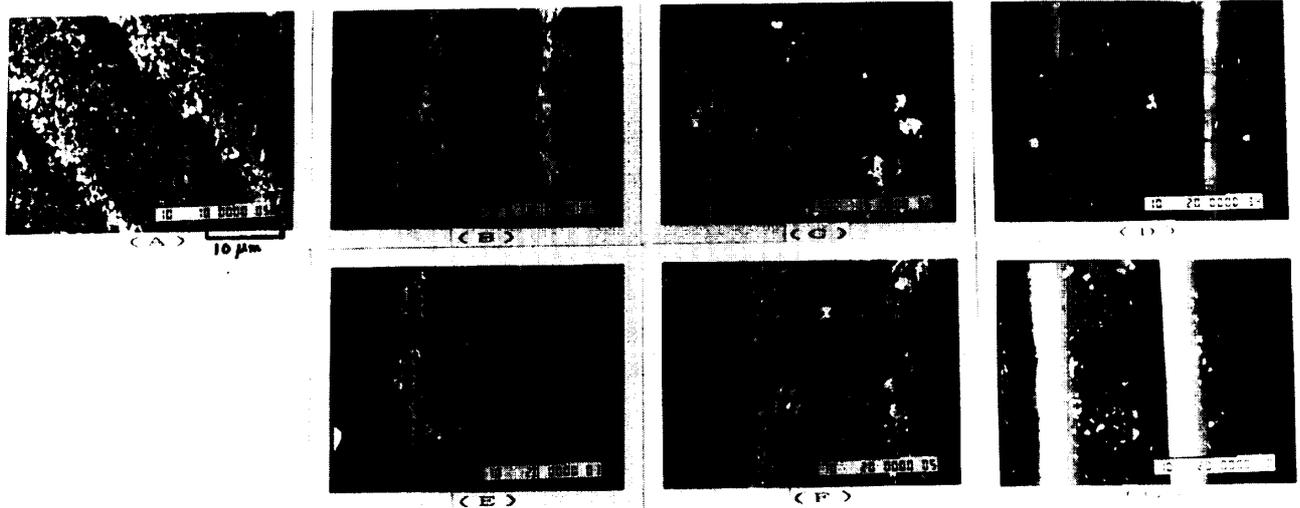


Fig. 1. Scanning electron microscopic photographs of polyester fabrics deposited with  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles (A) Blank, (B) S-PVA I conc.  $1 \times 10^{-3}$  g/100 ml. (C) S-PVA I conc.  $5 \times 10^{-3}$  g/100 ml. (D) S-PVA I conc.  $1 \times 10^{-1}$  g/100 ml. (E) S-PVA II conc.  $1 \times 10^{-3}$  g/100 ml. (F) S-PVA II conc.  $5 \times 10^{-3}$  g/100 ml. (G) S-PVA II conc.  $1 \times 10^{-1}$  g/100 ml.

隙間などマクロな形状が粒子の付着に影響を及ぼしていることも考えられる。そこで、この表面形状の影響を除去するため、表面の平滑な基質であるフィルムを用いて粒子の凝集状態と汚染性との関わりを調べることとした。しかしながら、フィルムは布と同様に扱えない面があるので、まずフィルムの汚染条件の検討を行った。

Fig. 2 に汚染時間に対する汚染率 ( $d_s$ ) の変化を示す。PET フィルムにおいて、酸化鉄粒子の濃度が 0.01 wt% では 120 分後でも汚染は平衡に達しないが、0.02 wt% ではおよそ 60~90 分で平衡に達した。0.02 wt% ではセロファンも同様に 60~90 分で平衡に達した。PET フ

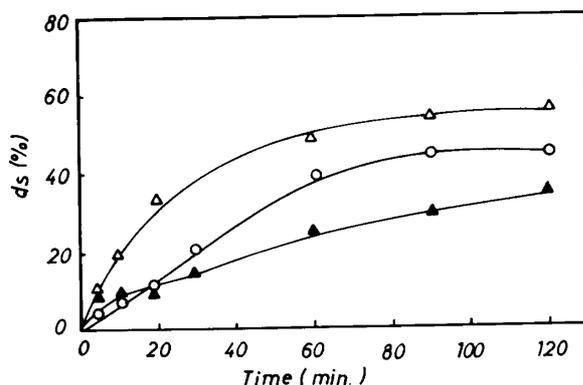


Fig. 2. Relation between the soiling time and the degree of deposition of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles on cellulose and polyester films

○, cellulose film (0.02 wt%); △, ▲, polyester film (0.02 wt%, 0.01 wt%).

ィルム、セロファンのいずれにおいても平衡に達する時間はほぼ同じであるが、両者の汚染曲線の形状からそれらの吸着機構に違いがあると考えられたので、鍵谷<sup>5)</sup>の方法により若干の考察を加えた。

吸着座が同じ性質を有し、一つの吸着座に対して吸着体が1個だけ吸着するという Langmuir の吸着モデルでは、次の (2) 式が成立する。



ここに A は吸着質、s は吸着媒、A · s は A が s に吸着した状態を表す。k<sub>a</sub>, k<sub>d</sub> はそれぞれ吸着、および脱着の速度定数である。

全吸着座数に対する被占吸着座数の割合  $\theta$  (吸着率) は P<sub>A</sub> を吸着質の濃度、t を時間とすると

$$\theta = k_a P_A [1 - \exp\{-(k_d + k_a P_A)t\}] / (k_d + k_a P_A) \quad (3)$$

で表され、さらに  $K_A = k_a/k_d$  とすると

$$\theta = K_A P_A [1 - \exp\{-k_d(1 + K_A P_A)t\}] / (1 + K_A P_A) \quad (4)$$

に書き換えられる。

平衡吸着率  $\theta_e$  は (4) 式の  $t \rightarrow \infty$  の値から

$$\theta_e = K_A P_A / (1 + K_A P_A) \quad (5)$$

と表され、Langmuir の吸着等温式となる。(5) 式を (4) 式に代入すると、

$$2.303 \log \{\theta_e / (\theta_e - \theta)\} = k_d(1 + K_A P_A)t \quad (6)$$

となる。したがって、 $\theta_e / (\theta_e - \theta)$  の対数を吸着時間 t に対してプロットすると、Langmuir 型の吸着機構をとる

場合には原点を通る直線が得られることになる。

そこで汚染時間  $t$  における汚染率 ( $d_t$ ) を  $\theta_t$ , 平衡汚染率を  $\theta_e$  にみても, 上式を適用して汚染時間  $t$  に対してプロットしたのが Fig. 3 である. PET フィルムでは汚染開始から 90 分までの間で直線が得られ, 酸化鉄粒子のフィルムへの吸着は単純な Langmuir 型であることがわかった. これに対してセロファンでは, 汚染の初期において直線とならず, 上に凹の曲線を与えた. これは, 汚染の初期段階では水によるセロファンの可塑化の影響があらわれ, 時間とともに付着が促進されるが, 30 分以降ではその可塑化効果も一定となり, それとともに直線となるものと思われる. このようにセロファンでは, 初期段階で吸着速度が変わるが, いずれにせよ汚染時間を 90 分とすれば平衡に達する. そこで以後この条件で実験を行うことにした.

次に汚染率の評価方法について検討した. フィルムの透過率から (1) 式によって求めた汚染率と, これとは別に実際に付着している鉄分の量を原子吸光法により測定し比較した. この結果を Fig. 4 に示した. 汚染率が 60% 付近までは付着鉄分量とよく対応する. 本研究では  $d_s$  が 60% を超える試料はないので, 以後汚染性の評価は (1) 式を用いた見かけ上の汚染率を用いることにした.

## 2) フィルムの汚染性

布を基質とした場合の酸化鉄粒子汚れに対する S-PVA の汚染防止効果についてはすでに報告した<sup>1)</sup>. すなわち, S-PVA はメン布, ポリエステル布いずれの基質に対しても汚染防止効果を発揮し, 濃度が高いほどその効果は著しく, また, アセチル基の多い S-PVA I の

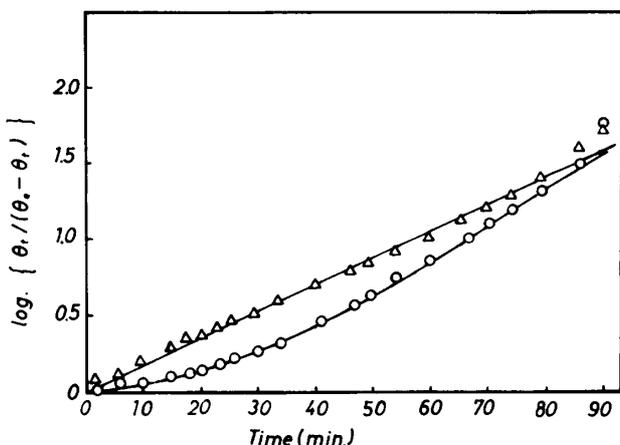


Fig. 3. Relation between the soiling time and  $\log \{ \theta_t / (\theta_e - \theta_t) \}$

○, cellulose film; △, polyester film.

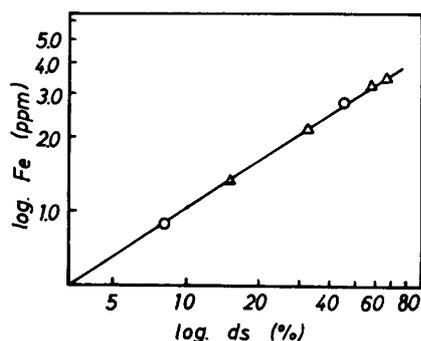


Fig. 4. Relation between the degree of dispersion of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles on the films ( $d_s$ ) and amount of Fe

○, cotton; △, polyester.

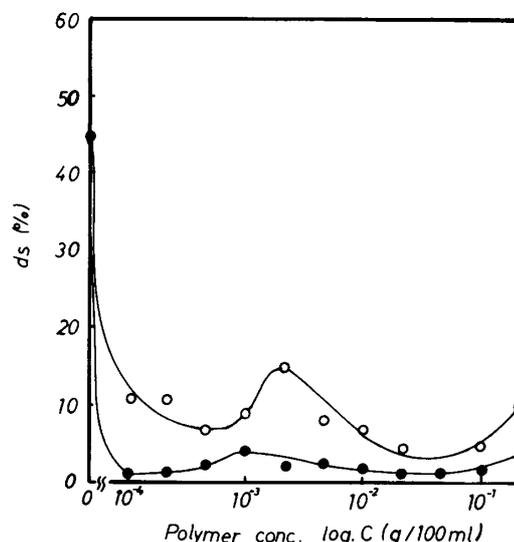


Fig. 5. Effect of the concentration of S-PVA solutions on the degree of deposition of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles on cellulose film

●, S-PVA I; ○, S-PVA II.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : 0.02 wt%.

ほうが効果が顕著であった。

今回測定したフィルムに対する汚染率の結果を Fig. 5, 6 に示す. セロファンに対する汚染防止効果は S-PVA I, II ともにきわめて高く,  $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$  g/100 ml で粒子が凝集して著しく汚染が低下する. また, S-PVA I と II とを比較すると, メン布の場合と同様の傾向で, S-PVA I のほうが若干効果が高いという結果になった.

PET フィルムに対する S-PVA の汚染防止効果も, セロファンの結果同様, 高分子濃度の増加に伴い汚染率は減少した. とくに S-PVA I では  $1 \times 10^{-3}$  g/100 ml 付近の濃度以上でほとんど酸化鉄粒子の付着が認められず, 既報<sup>1)</sup> の布の場合の結果に比べて効果が顕著であった. また, S-PVA II を添加した系においても S-PVA I

## 酸化鉄粒子汚れに対するアニオン性ポリビニルアルコールの汚染防止作用

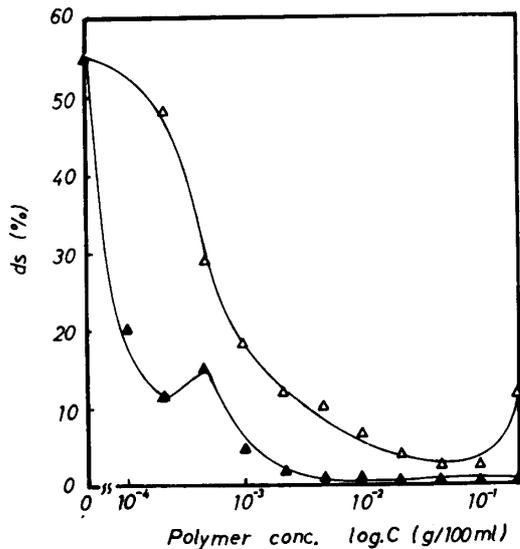


Fig. 6. Effect of the concentration of S-PVA solutions on the degree of deposition of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles on polyester film

▲, S-PVA I; △, S-PVA II.  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0.02 wt%.

ほどではないが、布に比べてその効果ははっきりあらわれた。

以上のように、S-PVA 溶液中でフィルムを汚染させた場合、布とフィルムとでは汚染率に若干の違いがあるものの、いずれも S-PVA 濃度の増加に伴い汚染防止効果が顕著になる傾向が認められた。アセチル基の有無と汚染率との関係についても布と同様、残存アセチル基をもつ S-PVA I のほうが汚染防止効果が高いという傾向を示した。しかしながら、フィルムにおいては、S-PVA の低濃度領域で、汚染性が微妙に変化した（いったん、汚染が低下してから再度上がる傾向）。このことは布では認められない現象であった。

### 3) S-PVA 溶液中での酸化鉄粒子の分散性

フィルムでは S-PVA の低濃度領域で汚染性が微妙に変化する傾向を示したが、このことは粒子の分散・凝集に関連があると考え、S-PVA の各濃度における酸化鉄粒子の分散性について調べた。すなわち、 $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-1}$  g/100 ml の S-PVA 溶液に 0.02, 0.05, 0.07 wt% の酸化鉄粒子を分散させ、その懸濁液の分散度を光透過法により評価した。

S-PVA I 系の結果を Fig. 7 に示した。ここで、光透過度の値が高いほうが分散状態が悪いことを示している。酸化鉄粒子が 0.02 wt% の場合には、S-PVA 濃度が  $1.5 \times 10^{-4}$  g/100 ml 付近で凝集が起こり、また 0.05 wt% の場合には  $4 \times 10^{-4}$  g/100 ml 付近で、0.07 wt% の場

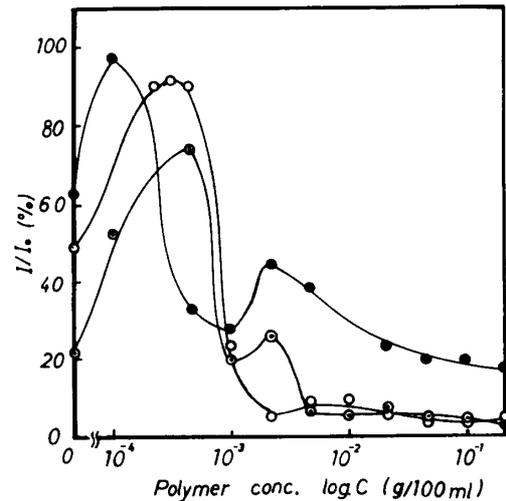


Fig. 7. Dependence of the degree of dispersion of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles in aqueous solutions containing various amount of S-PVA I

$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  conc.: ●, 0.02 wt%; ○, 0.05 wt%; ⊙, 0.07 wt%.

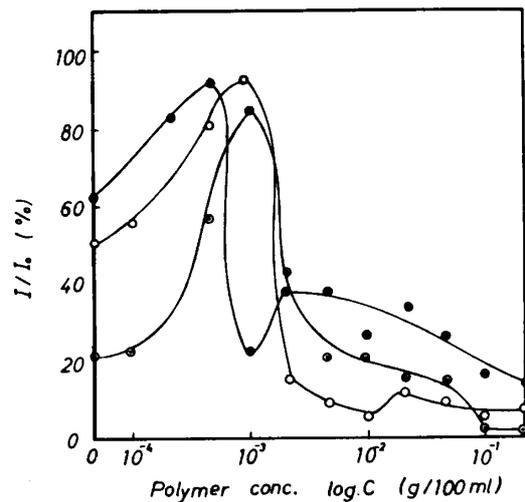


Fig. 8. Dependence of the degree of dispersion of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles in aqueous solutions containing various amount of S-PVA II

$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  conc.: ●, 0.02 wt%; ○, 0.05 wt%; ⊙, 0.07 wt%.

合には  $5 \times 10^{-4}$  g/100 ml で起こる。すなわち、酸化鉄粒子の添加量が増加するにつれて、酸化鉄粒子の凝集を起こす S-PVA 濃度もそれに比例して高濃度へ移行している。また、いずれの場合でも S-PVA の濃度が増加すると分散性はしだいに良好となり、 $1 \times 10^{-2}$  g/100 ml 以上ではほぼ一定となった。

Fig. 8 には S-PVA II 系の結果を示した。S-PVA I に比べて凝集が起きると濃度は高濃度側にあり、酸化鉄

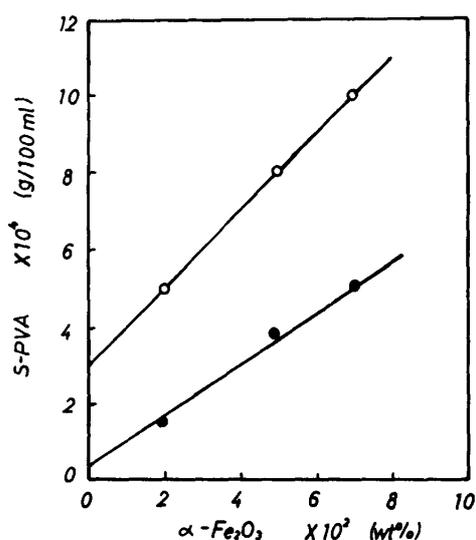


Fig. 9. Relation between the concentration of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  suspensions and the concentration of S-PVA solutions for coagulated  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles

●, S-PVA I; ○, S-PVA II.

粒子が 0.02 wt % のときは、 $5 \times 10^{-4}$  g/100 ml の濃度で、0.05 wt % では  $8 \times 10^{-4}$  g/100 ml で、また 0.07 wt % のときは、 $1 \times 10^{-3}$  g/100 ml で凝集した。そして  $1 \times 10^{-1}$  g/100 ml 付近以上では分散性は一定となった。この結果と先の汚染性の結果とを比較すると、汚染率がきわめて小さくなる濃度と酸化鉄粒子が凝集する濃度とはほぼ一致している。このことから、S-PVA の添加によって生じる酸化鉄粒子の凝集と汚染防止効果は関係があることが示唆される。

S-PVA の添加によって生じる酸化鉄粒子の凝集のメカニズムとして次の二つが考えられる。その一つは、静電的な反発により分散安定化していた酸化鉄粒子の荷電が、吸着した高分子によって中和されるために凝集することであり、さらにもう一つは、高分子が粒子間の橋かけをすることにより生じる凝集である<sup>6)</sup>。Fig. 9 に、酸化鉄粒子の濃度とそれらが凝集する時の S-PVA 濃度との関係をプロットした。両者の間には直接関係が認められ、この関係から酸化鉄粒子 1 g が凝集するときの S-PVA の溶液濃度を求めると、S-PVA I では  $3.04 \mu\text{M}$ 、S-PVA II は  $8.32 \mu\text{M}$  となる。一方、前報<sup>3)</sup>の酸化鉄粒子に対する S-PVA の飽和吸着状態における S-PVA の溶液濃度は、S-PVA I で  $8.68 \mu\text{M}$ 、S-PVA II では  $61.6 \mu\text{M}$  であった。これらの値から、粒子が凝集するときの S-PVA の溶液濃度は、飽和吸着状態に達するときの溶液濃度（初濃度に換算）と比べて、S-PVA I で

1/3、S-PVA II では 1/7 程度であり、いずれも酸化鉄粒子の凝集を起こす S-PVA 濃度のほうが、飽和吸着に達する濃度に比べて小さな値である。このことは、酸化鉄粒子表面を高分子が完全に被覆するかなり以前に凝集が起こることを示している。したがって、S-PVA による酸化鉄粒子の凝集は、先に述べたメカニズムのうち、主として後者の高分子による粒子間の橋かけによるものであろうと推察される。

ところで、先に著者ら<sup>3)</sup>は S-PVA の水中における挙動を粘度から検討し、S-PVA I よりも S-PVA II のほうが粘度が高いという結果から、S-PVA II のほうが水中でより伸びきった状態で存在し、まるまった形の S-PVA I に比べ架橋が生じやすいことを推定した。本研究で得られた酸化鉄粒子の凝集を起こす濃度と飽和吸着状態に達する濃度の比が S-PVA I に比べて S-PVA II が小さい値をとるという結果は、この推定と矛盾しない。

以上から、S-PVA は低濃度領域でも酸化鉄粒子の正電荷サイトへ S-PVA のアニオン部分が橋かけ吸着して凝集をもたらし、その結果、機械力によって脱離しやすくなって、顕著な汚染防止効果をもたらしたものと考えられる。このような凝集体が容易に脱離することは、土井らもポリアクリル酸ナトリウムと酸化鉄粒子を用いた実験で認めている<sup>7)</sup>。既報<sup>1)</sup>の布で、フィルムほど明確な効果が生じなかったのは、繊維間や織り目間の隙間に汚れ粒子が入り込んで、機械力によってもとれにくくなったためと考えられる。

なお、S-PVA の高濃度領域での分散性については、吸着の増大に伴って起こる立体保護作用など<sup>8)9)</sup>別の要因によるものと考えられるが、それらについては今後別の方法から検討を行う予定である。

#### 4. 要 約

酸化鉄粒子をモデル汚れとした系での S-PVA の汚染防止作用、とくに S-PVA の低濃度領域での汚染防止作用について、おもにフィルムを基質として用いて検討した。結果は次のとおりである。

(1) 布への粒子の付着状態を、ポリエステル布について電子顕微鏡で観察したところ、S-PVA の濃度の変化に伴って付着粒子の大きさが変化することが認められた。

(2) フィルムの汚染条件を検討し、酸化鉄粒子濃度を 0.02 wt %、汚染時間を 90 分間、温度を 40°C とした。

(3) フィルムの汚染性は、S-PVA 溶液の濃度の増加に伴い汚染率が減少するという、布の場合とほぼ同様な傾向を示した。しかし、S-PVA のきわめて低い濃度域

## 酸化鉄粒子汚れに対するアニオン性ポリビニルアルコールの汚染防止作用

( $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$  g/100 ml) において汚染率が著しく減少した。

(4) この現象は酸化鉄粒子の分散・凝集に関係があると考えられたのでその点について調べた。

この結果、S-PVA 溶液のきわめて低い濃度領域で著しい粒子の凝集がみられ、その濃度はフィルムの汚染率の減少する濃度とほぼ一致した。

また、この酸化鉄粒子の凝集は S-PVA の粒子間の橋かけによって生じるものと推定された。

(5) この結果から、フィルムにおいて S-PVA の低濃度で起きる著しい汚染防止効果は、おもに酸化鉄粒子が凝集することによって、機械力によりとれやすくなったためと考えられる。

本研究の一部は平成 2 年度家政学会第 42 回大会で報

告した。

## 引用文献

- 1) 尾畑納子, 桑原宣影, 吉川清兵衛: 織消誌, **23**, 46 (1982)
- 2) 尾畑納子, 桑原宣影, 吉川清兵衛: 織消誌, **25**, 25 (1984)
- 3) 尾畑納子, 桑原宣影, 吉川清兵衛: 油化学, **35**, 25 (1986)
- 4) 錦織禎徳: 織学誌, **30**, 75 (1974)
- 5) 鍵谷 勤: 化学反応の速度論的研究 上, 化学同人, 京都, 400 (1976)
- 6) 高田耕一, 流郷治郎: 高分子論文集, **46**, 139 (1989)
- 7) 土井千鶴子, 角谷賢二, 松本恒隆: 日本接着協会誌, **16**, 369 (1980)
- 8) 中垣正幸: 現代物理化学講座 表面状態とコロイド状態, 化学同人, 京都, 2388 (1973)
- 9) 佐藤達雄: 色材, **47**, 465 (1974)