(昭和47年3月28日受理)

アクリル酸グラフトポリプロピレン繊維の 繊維性能とその金属塩による処理条件

京都大学化学研究所 池田 徹雄・浜中箕喜子
辻 和一郎・池田 洋子

SOME TEXTILE PROPERTIES OF ACRYLIC ACID GRAFTED POLYPROPYLENE FABRIC TREATED WITH METALLIC SALTS UNDER VARIOUS CONDITIONS

By Tetsuo Ikeda, Mikiko Hamanaka, Waichiro Tsuji and Yoko Ikeda
(Inst. for Chem. Res., Kyoto University, Uji City, Kyoto, Japan)

The treatments of acrylic acid grafted polypropylene fabrics with metallic salts were examined in relation to the textile properties such as hygroscopic property and thermooxidative stability.

Carboxylic groups of the acrylic acid grafted polypropylene fabrics were converted to sodium salts with sodium carbonate or sodium acetate. Then, a portion of each treated fabrics was further treated with calcium acetate so that sodium carboxylates in the fabrics were altered to calcium salts.

It was found from the infrared absorption spectra and moisture regain of these four kinds of fabrics that the degree of conversion to the corresponding salt-forms and moisture regain are more increased by using sodium carbonate in the first step of the treatment than by using sodium acetate.

The thermooxidative stability of calcium and zinc salts of acrylic acid grafted polypropylene fabrics, which have already been reported to have better stability than the grafted fabrics untreated or treated with other inorganic metals, is also improved when sodium carbonate was used in the first step compared to the use of sodium acetate. These results are explained if the conversion of the carboxyl group in the fabrics to other salt-forms is considered.

When sodium carbonate was used in the first step, further attempts were made to increase the conversion with increasing concentration of the metallic salt in the treating solutions as well as longer period of reaction time. As the result, it is suggested that the thermooxidative stabilities of the grafted fabrics in the forms of calcium or zinc salts are very sensitive to small changes of conversion even in a high degree of conversion, but the moisture regains of those, including sodium salt-form, are rather insensitive to them at a higher level.

It may be concluded from this study that in the chemical modification of fibers by the graft copolymerization with acid group containing monomers such as acrylic acid and after-treatment with metallic salts, the degree of conversion of carboxylic groups in the grafted fibers to suitable metallic salt-forms are very important.

(Received March 28, 1972)

1. 緒 言

* この報文を「反応性モノマーのグラフト共重合による合成繊維の化学的改質に関する研究(第4報) Studies on the chemical modification of synthetic fiber by the graft copolymerization of reactive monomer(Part 4)」とする。

さきにわれわれはポリプロピレン(PP)繊維にアクリル酸をグラフトし、さらにこれを適当な無機金属塩の水溶液を用いてグラフト側鎖の酸基を中和し塩の形にすることによって吸湿性、染色性、摩擦帯電性、見かけの融点あるいは熱酸化安定性などの従来PP繊維の欠点とされている一連の諸性質を改良しうることを示した^{1,2)}。アクリル酸またはメタクリル酸のような酸基をもつモノマ

ーを構成成分の一つとするポリマーとしては、エチレンとのコポリマーであるイオノマー⁸⁾があり、いくつかの総説^{4)~7)}が出されている。イオノマーでは、酸基は遊離の形で存在しているのではなく適当な無機金属塩の形になっており、その種類(主として周期表Ⅰ族およびⅡ族の金属原子)や中和度によってかなり性質が異なるようである。中和度を変化させる手段としては、金属塩溶液濃度および反応温度や反応時間などを適当に選択する方法が用いられているようである。

われわれの上述の研究においては、金属塩水溶液処理後の重量増加の値や赤外線吸収スペクトルなどから、グラフト側鎖のアクリル酸基はほぼ完全に金属と置換し塩の形になっているものと推定しているが、今回は中和条件の影響、つまりグラフト側鎖の酸基の一部は中和されて塩になっているが他は遊離の酸として残存している場合やさらに強い中和条件を用いて100%中和を目的とした場合におけるアクリル酸グラフトPP織布の熱酸化安定性を主体とした若干の性質について検討を行なった。

2. 実験方法

2.1 PP織布へのアクリル酸のグラフト

PP織布は36番手の平織紡績布を用い、これを水およびベンゼンで抽出精製した後、⁶⁰Co 200キューリーの γ 線⁹⁾を $7.74 \times 10^4 \text{ r/h}$ の線量率で真空中 $1.54 \times 10^5 \text{ r}$ 前照射し、5~20%濃度のアクリル酸水溶液中で真空中60℃で熱重合した後、水および温水でアクリル酸ホモポリマーを抽出除去してグラフトPP織布を得た。常法によりもとの重量に対する重量増加率をもってグラフト率とした。

2.2 アクリル酸グラフトPP織布の金属塩処理

前報¹⁾と同じく、まず1%濃度の炭酸ナトリウムまたは酢酸ナトリウム水溶液中で60℃、1時間処理し、このNa塩処理布についてそれぞれさらに同濃度の種々の主として酢酸金属塩水溶液中で同様に処理し、各金属塩化したアクリル酸グラフトPP織布を得た。またこの中和処理をさらに完全にするため炭酸ナトリウムを第一段処理とするシリーズについて、水溶液濃度を5%、処理時間を5時間にそれぞれ増大もしくは延長して比較検討した。

2.3 繊維物性の測定

2.3.1 赤外線吸収スペクトル

ウィリーミルで粉碎した試料からKBr錠剤を作製し、Perkin-Elmer 521型赤外分光光度計で測定した。試料とKBrとの相溶性が必ずしも充分でなく、錠剤は不透明ないし部分的に白濁している場合もあり、厳密な定量は不可能と思われる。

2.3.2 吸湿性および吸水性

吸湿性は、20℃、65%RH中100時間または15~20℃、55~60%RHで50時間、また吸水性は30℃の水中24時間それぞれ放置後の重量増加をもって示した。後者の場合、布表面上の過剰の水分は定性口紙を用いて除去した。

2.3.3 強伸度および熱酸化安定性

強伸度はテンシロンUTM-Ⅲ型を用い、タテ糸10~15本の測定の実値を算出した。また熱酸化安定性は、100℃の空気循環式乾燥機で所定時間熱酸化した試料のタテ糸の強力を同様に測定し、精製原PP布のタテ糸の初期強力に対する比をもってあらわした。強伸度測定の試長は10mm、引張速度は10mm/minである。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 処理金属塩の種類がおよぼす影響

緒言でも述べたようにアクリル酸またはメタクリル酸を含むポリマーの酸基の中和度を変える手段としては、処理金属塩の量(濃度)、反応温度および時間などの中和条件を変化する方法が用いられているが、ここでは部分的中和を達成するためはじめのナトリウム塩処理を炭酸ナトリウムの代りに酢酸ナトリウムを用い、炭酸ナトリウムを用いたシリーズとの差異について比較検討した。酢酸ナトリウムは炭酸ナトリウムより塩基性が小さく、たとえば同じ0.1モル水溶液濃度でそれぞれのPHを比較すると、酢酸ナトリウムの8.9に対し炭酸ナトリウムは11.6であり⁹⁾炭酸ナトリウムを用いた場合より中和度が低くなる可能性のあることが予測され、この方法によれば現在の目的を達成するために金属塩溶液濃度、反応温度および時間などの条件を試行錯誤的に検討する繁雑さを避けることができ、しかも炭酸ナトリウムの場合と同一の中和条件を採用することによって直接的な比較が可能と思われたからである。

3.1.1 赤外線吸収スペクトル

グラフト率17.3~18.0%のアクリル酸グラフトPP布のNa塩処理物については図1に、またNa塩処理後酢酸カルシウム水溶液でCa塩としたものについては図2にそれぞれ赤外線吸収スペクトルを示した。

まず図1のNa塩処理布について考察すると、カルボン酸環状ダイマーのCO伸縮振動に起因する 1710 cm^{-1} 付近の吸収ピークは、炭酸ナトリウムを用いた場合はかなり弱いshoulderとなっているのに対し、酢酸ナトリウムを用いた場合は比較的大きいピークが残存している。これに対して、カルボキシレートイオンのCO逆対称伸縮振動に起因する 1560 cm^{-1} 付近の吸収は、逆に炭酸ナトリウム処理では強く、酢酸ナトリウム処理の場合は比

Fig. 1 Infrared absorption spectra of 17.4% acrylic acid grafted polypropylene fabrics treated with sodium carbonate and sodium acetate aqueous solution, respectively.

Fig. 2 Infrared absorption spectra of 17.3-18.0% acrylic acid grafted polypropylene fabrics treated with sodium carbonate and sodium acetate, respectively, followed by the treatment with calcium acetate aqueous solution.

較的小さい。また炭酸ナトリウム処理布の $1400 \sim 1410 \text{ cm}^{-1}$ の吸収は、この付近にやはりカルボン酸環状ダイマーの OH 面内変角および CO 伸縮振動とがカップルした吸収があるものの、これは強度としては弱いものとされており、さらに酢酸ナトリウム処理布では shoulder 程度の吸収しか示さないことなどから、 1560 cm^{-1} の吸収と同じくカルボキシレートイオンの CO 対称伸縮振動によるものと考えるべきであろう。酢酸ナトリウム処理布における $1300 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ の幅広い吸収は、カルボン酸環状ダイマーの CO 伸縮および OH 面内変角振動の影響を受けているものと思われる。

図 2 の Ca 塩処理布についても Na の場合とほぼ同様のことがいえる。この場合も 1710 cm^{-1} 付近の CO 伸縮の吸収は、はじめに炭酸ナトリウムで処理した場合は shoulder 程度の吸収であるのに、酢酸ナトリウムを第一段処理として用いた場合は比較的強い吸収が残っている。これに対し、 1560 cm^{-1} 付近のカルボキシレートイオンの吸収は逆に炭酸ナトリウムを第一段処理としたものは強く、酢酸ナトリウムを用いた場合は若干弱い。

ここかなり概略的な方法であるが、各試料について酸基が 1710 cm^{-1} と 1560 cm^{-1} の吸収の和で示されるものとして、これに対する 1560 cm^{-1} の吸収の比をそれぞれベースライン法で求めて中和度とすると、Na 塩処理

布では炭酸ナトリウムによるものは 0.91、酢酸ナトリウムによるものは 0.27 となり、また Na 塩処理布ではそれぞれ 0.94 と 0.67 になる。このことは、酢酸ナトリウムのシリーズは Na 塩処理布、Ca 塩処理布いずれの場合も中和度が低くばかりでなく、Na 塩処理後 Ca 塩処理しても中和度は 0.27 から 0.67 へ高くなっているものなお中和されていない酸基が約 30% も残っていることを示している。

これらの事実は、Na 塩処理であれ、また Ca 塩処理であっても炭酸ナトリウムで第一段処理したものはほとんど中和が進行しているのに対し、酢酸ナトリウムを用いた場合はその中和がかなり不完全であることを示すものである。ポリエステル繊維についての同様の研究^{10, 11)}では、Na 塩処理の中間段階を経ないで直接酢酸カルシウムで処理してそのグラフト側鎖のアクリル酸を Ca 塩としているが、この方法は少なくともわれわれが用いている中和条件では、PP 繊維については不完全な中和しか達せられないことは図 2 から明らかであり、このような処理に際しては充分留意しておかねばならないと思われる。

3.1.2 吸湿性

ナイロン¹²⁾ PP^{1, 2)}あるいはポリエステル繊維^{10, 11)}などの合成繊維にマレイン酸あるいはアクリル酸をグラフ

トすると繊維の吸湿性は向上するが、この酸基を中和し Na 塩とするとさらに吸湿性が著しく増大することが判明している。この事実は観点を変えて考えると、Na による中和が不完全な場合は、たとえこれらの酸基をもつモノマーをグラフトしていても吸湿性の著しい向上は期待できないことを意味する。

表 1 に示した吸湿性の測定結果はこの見解を支持する

Table 1 Moisture regains of acrylic acid grafted polypropylene fabrics treated with sodium carbonate or sodium acetate followed by the treatment with some other metallic salts.

Metallic salts	Moisture regain, (%) [*]	
	Na ₂ CO ₃	CH ₃ COONa
Control	2.8~2.4	
Na	14.3	3.4
Al(OAc) ₃ +Al ₂ (SO ₄) ₃	4.4	2.9
Ca(OAc) ₂	5.5	2.9
Ni(OAc) ₂	4.9	3.5
Cu(OAc) ₂	3.2	2.6
Zn(OAc) ₂	3.9	3.7
Zr(OAc) ₂	2.6	2.7
Cd(OAc) ₂	4.9	3.0
SnCl ₄	4.1	2.6
Pb(OAc) ₃	2.9	1.4

* 20°C, 65%RH, 100hrs.

ものである。吸湿性の大きい Na 塩処理の場合、炭酸ナトリウムと酢酸ナトリウムとの間に著しい差があらわれている。他の金属については Na 塩処理の場合ほど大きな差はなく、また一部については実験誤差を考えればほぼ同等の吸湿性を示しているものもあるが、Al, Ca, Ni あるいは Cd などは全般的には第一段の Na 塩処理を炭酸ナトリウムを用いて行なったものの方が吸湿性は大きい傾向が認められる。アクリル酸ポリマーの Ca 塩はそのモノマーとは異なり水に不溶性であるが、これをグラフトした場合はアクリル酸のグラフト試料よりも 65% RH における吸湿性がやや高い事実^{12, 2, 10)}とも考えあわせれば、炭酸ナトリウムと酢酸ナトリウムのそれぞれのシリーズにおけるこの吸湿性の相違は、前項の赤外吸収スペクトルについて議論したように主としてグラフト酸基の中和度の差によるものと結論できる。

3.1.3 熱酸化安定性

図 3 および図 4 は、それぞれグラフト率約 16% および 28% 試料の種々の金属塩処理物の熱酸化安定性を示したものである。単に PP にアクリル酸をグラフトしただけではこの性質は低下すること、またその酸基を Ca, Ni

Fig. 3 Retention of warp tensile strength of 16.0-16.2% acrylic and grafted polypropylene fabrics treated with sodium acetate followed by the treatments with some other metal acetate aqueous solution, after heat treatment at 100°C.

Fig. 4 Retention of warp tensile strength of 27.1-28.0% acrylic acid grafted polypropylene fabrics treated with sodium acetate followed by the treatment with some other metal acetate aqueous solution, after heated at 100°C. (Sn ... SnCl₄, Al ... Al(OAc)₃ + Al₂(SO₄)₃)

Zn, Cd あるいは Ba 塩にすると著しく向上することなどをすでにわれわれは認めている²⁾が、この場合においても同様の現象が認められる。ただ酢酸ナトリウムを第一段処理としたこの場合は、炭酸ナトリウムを用いた場

合のようにグラフト率16%ぐらいではあまり効果がなく、28%前後のグラフト率になってはじめて有効となるようで、このことは比較的すぐれた結果を与えるCa塩処理物についてグラフト率を変えて測定した図5からも明らかである。

Fig. 5 Per cent grafting and heat deterioration of acrylic acid grafted polypropylene fabrics treated with sodium acetate followed by the treatment with calcium acetate aqueous solution, after heated at 100°C.

ここでグラフト率約16%の試料について、熱酸化安定性を向上させる2, 3の金属塩を用いそれぞれ第一段処理を炭酸ナトリウムと酢酸ナトリウムで行なった場合の比較結果を図6および図7に示す。図6からわかるように酸化分解前の初期強力はグラフトや金属塩による処理によって著しく低下することではなく、もとの精製PP原布のほぼ85%以上の強力がいずれの場合においても保持されている。またこの場合、炭酸ナトリウムと酢酸ナトリウムによる処理の差異も認められない。これを100°Cの空气中で70時間熱酸化分解すると、図7のように炭酸ナトリウムのシリーズはいずれの金属についても比較的高い強力が保持されているのに対し、酢酸ナトリウムのシリーズはすべて著しい熱劣化を示している。

さきに述べたように、単にアクリル酸をグラフトしただけでは熱酸化分解処理後の強力低下が著しく、しかもそれは一部の低グラフト率を例外とすればグラフト率の高いものほど激しい³⁾ことから考えて、グラフト側鎖の酸基はPPの熱酸化分解を促進しているものと思われる。一方、Ca, Ni, ZnおよびBaは、通常そのイオン原子価は一種であり、Cuのようにイオン原子価を変化してポリマーヒドロペルオキシドとの間にレドックス系を形成

Fig. 6 Initial warp tensile strength of 15.2-16.0% acrylic acid grafted polypropylene (PA) fabrics treated with sodium acetate or sodium carbonate followed by the treatment with some other metal acetate aqueous solution. Shaded diagrams indicate initial treatment with sodium acetate and blanked diagrams indicate initial treatment with sodium carbonate.

Fig. 7 Effect of initial treatment with sodium acetate or sodium carbonate on heat deterioration of 15.5-16.6% acrylic acid grafted and metallic salt treated polypropylene fabrics after exposure at 100°C for 70 hours. Shaded diagrams indicate initial treatment with sodium acetate and blanked diagrams indicate initial treatment with sodium carbonate.

してその分解を促進する作用¹³⁾はなく、むしろ分解抑制効果をもっている。大沢ら¹⁴⁾は多数の脂肪酸金属塩によるPPの熱酸化分解を酸素吸収法を用いて検討し、CO₂

Mn, Cu などは接触作用が大きいことを認めており、これは前報の結果²⁾とも定性的に一致しているが、Ni, Ca, ZnあるいはCdなどは無添加の場合よりも酸化分解を促進するとしており、われわれの場合とは異なる結果を示している。図7にあらわれた炭酸ナトリウムと酢酸ナトリウムのシリーズ間の熱酸化安定性の差異は、赤外吸収スペクトルあるいは吸湿性の項において議論したようにグラフト酸基の中和度の差に起因するものと思われる。不完全な中和度では、遊離酸基の分解促進効果とカルボン酸塩としての抑制作用が同時に競合的にあらわれるものとすれば、前者の分解促進効果は後者の抑制作用よりはかなり強いようであり、これを打消しておお抑制効果を発揮するには、赤外吸収スペクトルにおける半定量的考察から考えて少くとも80~90%以上の中和度を必要とするものようである。

3.2 処理条件の影響

前項の結果から、アクリル酸グラフトPP繊維の性質はそのグラフト側鎖の酸基を適当な金属塩水溶液で中和することによって向上することが示され、この場合処理金属の種類のみでなく中和度も著しい影響を与えることがわかった。このことは、中和度におよぼす因子として金属塩による処理条件がかなり重要であることを示唆するものである。すなわち、この条件の検討によっては、同一グラフト率であってもさらに吸湿性や熱酸化安定性の高い繊維が得られる可能性もあり、また低グラフト率の試料でもグラフト側鎖のアクリル酸の中和度を高めることによって熱酸化安定性がさらに向上する場合も考えられるからである。これらの点を検討するため炭酸ナトリウムのシリーズについて、さらに中和度を高める方向

で吸湿性および熱酸化安定性への処理条件の与える影響を検討した。

3.2.1 吸湿性および吸水性

金属塩水溶液による処理条件のうち、濃度のみを若干変化し、温度と時間は従来の場合と同じ60℃、1時間の条件で、グラフト率約9%および18%のアクリル酸グラフトPP布を中和し、その吸湿性および吸水性を測定した結果が表2である。この表から、炭酸ナトリウムのシリーズによる中和では60℃、1時間の処理条件を採用するならば、金属塩水溶液濃度は少くとも吸湿性あるいは吸水性に関する限り1%で充分であって、それ以上濃度を高めても向上が認められないことがわかる。このことは、金属塩水溶液濃度1%で必ずしも100%の中和度が達成されたことを意味するものではなく、前述の赤外吸収スペクトルからも判断されるように、たとえば中和度90%以上という高いレベルでは、もはやその大小は繊維の吸湿性や吸水性にはほとんど影響しないと理解すべきであろう。

3.2.2 熱酸化安定性

グラフト率11.1%および19.1%の試料について、熱酸化安定性に良好な結果を与えたCaおよびZnをとりあげ、炭酸ナトリウムを第一段の処理とする処理条件として、(I)1%濃度、60℃、1時間、および(II)5%濃度、60℃、5時間の2つにわけてそれぞれ中和した後、その熱酸化安定性を比較検討した。なおこの場合におけるそれぞれの初期強度は、図6の場合と同様に著しい相違は認められず、いずれももとのPP原布の初期強度の少くとも80%以上(1.2の例外を除けば90%以上)を保持していた。

Table 2 Effect of treating concentration on hygroscopic properties of acrylic acid grafted polypropylene fabrics treated with sodium carbonate followed by the treatment with calcium acetate aqueous solutions.

% Grafting	Conc. of metallic salt solution, (%)	Moisture regain, (%) *	Water absorption, (%) **
9.2	Na 1	3.9	61.8
"	" 5	4.2	63.0
"	" 10	4.1	63.3
18.1	Na 1	10.6	73.1
"	" 5	10.2	74.6
"	" 10	9.0	76.8
9.4	Ca 1	1.9	48.5
"	" 5	1.8	53.0
"	" 10	2.4	51.5
18.6	Ca 1	4.9	45.1
"	" 5	4.9	43.1
"	" 10	4.2	45.0

* ca. 15℃, 55~60%RH, 50hrs.

** 30℃, 24hrs.

図8の結果から、Zn塩処理物についての一例外を除くすれば、いずれのグラフト率の試料についても、また100℃、50時間および70時間いずれの場合においても、すべて強い処理条件を採用しグラフト側鎖のアクリル酸の中和度を高める方向の処理を行なった試料の方が強力保持率は高いことがわかる。このことは、上述の赤外吸収スペクトルや吸湿性の結果とも考えあわせると、アクリル酸グラフト側鎖の中和度は、たとえそれが高いレベルにおけるわずかな変化であってもグラフトPP布の熱酸化安定性にはかなり大きい影響を与えることを示唆するものである。従って、このようなアクリル酸のグラフトと金属塩処理との併用によるPP繊維の化学的改質においては、これまで検討してきた繊維性能に関する限りアクリル酸グラフト側鎖の中和度を高めることによる弊害は何ら認められていないことから考えて、その酸基は完全に金属塩の形に転換しておくことが望ましい。

Fig. 8 Effect of metallic salt treating condition on heat deterioration of acrylic acid grafted polypropylene fabrics after exposure at 100°C.

Treating condition: 1% conc., 60°C, 1 hour (shaded diagrams) and 5% conc., 60°C, 5 hours (blanked diagrams). Initial treatment with sodium carbonate.

4. 総 括

アクリル酸グラフトPP織布の2, 3の性質におよぼす無機金属塩水溶液による処理条件の影響について検討した。

グラフト率15~18%の試料について、炭酸ナトリウムもしくは酢酸ナトリウム水溶液を用いてまずNa塩処理を行ない、これらの一部をさらに酢酸カルシウム水溶液でCa塩処理を行なったものなどについて赤外吸収スペクトルや吸湿性の測定から、第一段処理として酢酸ナトリウムを用いた場合は、Na塩処理布、Ca塩処理布いずれの場合も炭酸ナトリウムを用いた場合に比較して、アクリル酸グラフト側鎖の中和度が低く、また吸湿性も

小さいことがわかった。さらに、比較的すぐれた効果を与えるCaおよびZn処理布の熱酸化安定性も、酢酸ナトリウムのシリーズはかなり劣っている。

また、炭酸ナトリウムでNa塩処理を行なう場合について、処理水溶液濃度および反応時間を変え中和度を高める方向で処理した試料についての結果から、吸湿性は高レベルにおける中和度の変化にはあまり影響を受けないが、熱酸化安定性はたとえ高レベルであってもその僅かな変化によってかなり大きい影響を受けることがわかった。

これらの結果は、アクリル酸などの酸性基を有するモノマーのグラフトによる繊維の化学的改質に際して、そのグラフト側鎖の酸基を適当な金属塩で完全に中和しておくことが、きわめて重要な因子であることを示すものである。

付 記

本研究の概要は、昭和47年度繊維学会年次大会（昭和47年5月、国立教育会館）で発表した。

文 献

- 1) 辻和一郎, 池田徹雄, 黒川洋子, 中谷登; 織学誌, **23**, 316 (1965)
- 2) 辻和一郎, 池田徹雄, 浜中箕記子, 池田洋子; 第10回国際化学繊維シンポジウムにて発表(オーストリー・ドルンビルン, 1971, 9, 21~23) *Lenzinger Ber.*, **32**, 106 (1972) (Austria) および *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **50**, 83 (1972)
- 3) 日特公 昭39-6810
- 4) A. G. Randell; *Kunststoffe*, **55**, 316 (1965)
- 5) 栗田清; 有合化, **24**, 229 (1966)
- 6) R. H. Kinsey; *Applied Polymer Symposia*, No. 11, 77 (1969)
- 7) S. Bonotto and C. L. Purcell; *Modern Plastics*, **42**, 135 (1965)
- 8) T. Ikeda; *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **48**, 45 (1970)
- 9) 野崎泰彦, 鹿島哲; 水素イオン濃度 (PH) 測定法—緒方章, 野崎泰彦編「化学実験操作法」続編 **1**, p. 193 (昭33, 南江堂)
- 10) 岡田紀夫, 鈴木康夫, 幸寺加名子, 桜田一郎; 原研大阪研報告 *JAERI* 5018, 15 (1968)
- 11) 鈴木公宏, 石丸治, 木戸猪一郎, 辻和一郎; 昭和46年繊維学会秋季研究発表会講演要旨集, p. 118
- 12) E. E. Magat, I. K. Miller, D. Tanner and J. Zimmerman; *J. Polymer Sci., Part C*, No. 4, 615 (1963)
- 13) 太田暢人; 触媒工学講座 **7**, p. 121, 触媒学会編 (昭39, 地人書館)
- 14) 大沢善次郎, 芝宮鉄昭, 松崎啓; 工化, **71**, 552 (1968)