電子顕微鏡

黒川昌孝*・小西孝**

繊維の形態、構造上の特徴を知る一方法として、形態観察がある。そのため種々の形式の光学顕微鏡が使用されている。しかし光を測定の基準に使っている光学顕微鏡の分解能は波長により制限を受けるため、 $\approx 0.2 \mu$ 以下の微細な構造の観察はできない。

戦後精密機器の発達にともない、戦前から研究されてきた電子顕微鏡¹⁾も実用段階に入り、医学、生物学、金属材料などの分野で大きな業績を示した。繊維、高分子研究者の間でも、試料作成技術、観察方法の進歩にともなう、多くの研究成果が発表されてきた。現在電子顕微鏡が一般研究室で専門の技術を必要とせず、使いこなせるようになったのも、真空技術の向上、エレクトロニクスの発展によるものである。

1. 原理

現在研究で使用されている電子顕微鏡は、大別して透過型と走査型の2つに分けることができる。

(a) 透過型電子顕微鏡

第1図²⁾は透過型電子顕微鏡の説明図である。最上部の電子銃は高速電子発生源で、フィラメント、グリッド(ウェネルト円筒)およびアノードからなる。タングステン線の加熱により発生した熱電子は30~2000kVの電圧で加速される。30~100kV程度の加速電圧で使用する電子顕微鏡を普通形電子顕微鏡、200kV以上の加速電圧で使用する電子顕微鏡を超高圧電子顕微鏡と呼ぶ。

電子線の波長と加速電圧の関係はド・ブローイの式を相対補正³⁾して、次のようになる。

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0V\left(1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{eV}{m_0c^2}\right)}} \quad (1)$$

(m_0 : 電子の質量, c : 光速, h : プランクの定数, e : 単位電荷, λ : 電子線の波長, V : 加速電圧)

(1)式からわかるように、加速電圧 $\approx 50 \text{ kV}$ で波長は $\approx 0.05 \text{ \AA}$ になる。電子顕微鏡の理論的分解能は回折収差と球面収差を考慮して(2)式で示され、現在製品で数

$\text{\AA}$ の分解能が得られる。

$$d = \frac{0.61\lambda}{\alpha} + 0.4cf\alpha^3 \quad (2)$$

(α : 開口角, λ : 波長, cf : 球面収差係数)

現在実用化されている、電子顕微鏡は殆ど磁界型の電子レンズを使用している。レンズの強さはコイルに流す電流によって調節できる。収束レンズは試料面における電流密度、したがって像の明るさを調節し、また開口角 α に影響することにより、解像力にも関係する。最近の標準の電子顕微鏡は、2段レンズ、すなわちダブルコンデンサーになっている。上部の第1コンデンサーレンズでフィラメントの縮小像を作り、これを第2コンデンサーレンズで、さらに試料面上、あるいはこれからずらして結像させ、像の明るさ、試料照射面積、開口角 α を調整する。これらの操作は高倍率、高分解能に必要であ

第1図 透過型電子顕微鏡断面図 (1段集束レンズ型)
(日本電子)

Electron Microscope

* MASATAKA KUROKAWA

京都工芸繊維大学繊維学部 教授 (工博)

** TAKASHI KONISHI

京都工芸繊維大学繊維学部 助教授 (農博)

る。また照射面積をおよそ $10\mu^2$ にすることも可能で、結晶性高分子のように放射線照射によって、非常に変質しやすい試料の場合、変質場所を局所に限定することができる。このような操作は、特に電子線回折には好都合である。

対物レンズの性能が電子顕微鏡の分解をきめることは、光学顕微鏡の場合と同じである。ポールピースの精密仕上、材質の均一性、励磁電流の安定性が要求される。対物レンズポールピース中に、普通外部から操作できる対物絞りが挿入されている。対物絞りは像にコントラストをつける働きをする。試料中で散乱された電子がレンズにより像面の一点に集まるなら、像にコントラストがつくのは対物絞りによって、ある角度以上の散乱電子がしゃ断されること、およびレンズの収差、すなわち球面収差および入射電子が、試料透過中に受けたエネルギー損失のために起こる色収差によって一点に集まらないためである。第2図に対物絞りによってブラッグ回折した電子線がしゃ断されるようすを示す。電子顕微鏡像を観察する場合には、 $0.05\sim 0.1\text{ mm}\phi$ の対物絞りを挿入しコントラストをつける。

電子線回折に関係した観察を行なう場合には、対物絞りを除くか、あるいは大きくして回折した電子線が像面に到達するようにする。また対物絞りの位置を移動し、散乱を起こさず試料を透過した第0次回折像をしゃ断し、散乱電子だけで結像させる。あるいは特定のブラッグ回折線だけで結像させると暗視野像が得られる。普通に観察される像は明視野像と呼ばれる。

現在の電子顕微鏡は3段レンズ系を使っている。対物レンズに続いて中間レンズを置き、投射レンズに続く。倍率は主として中間レンズ電流を変化させる。このよう

第3図 電子線回折結像図 (顕微鏡回折)

なレンズ系により、全体の長さを短かくし、しかも高倍率、広範囲の倍率変化が得られる以外に、同一視野の顕微鏡像と電子線回折像が観察できる。このように顕微鏡回折は高分子単結晶などの研究には欠くことのできないものである。

顕微鏡回折の説明と第3図に示す。対物レンズの後焦点面に結んだ回折像を、中間レンズ、投射レンズによって蛍光板上に結像させると、回折図形が観察できる。対物レンズの電流は変えず、中間レンズ電流を増し、制限視野絞りに結んだ対物レンズによる像を、中間レンズ、投射レンズで拡大すれば視野の顕微鏡が得られる。

電子は試料を透過しにくい。透過型電子顕微鏡の試料は数百 $\text{\AA}$ 以下の薄いものであることが要求される。よい解像度を得るためには、多重散乱が起らぬよう試料をできるだけ薄くしなければならない。

試料の状態は液体中、空气中で観察できる光学顕微鏡と異なり、電子顕微鏡では真空中で高エネルギーを持つ電子線の照射を受ける。したがって生体そのものそのまま観察することは不可能である。電子線エネルギーの一部を吸収し試料の温度上昇が起こると、試料の焼損、あるいは熱収縮などの形態変化が起こることが多い。また高分子結晶は電子線照射により、結晶が崩壊し非晶構造に移る。その程度は電子線の照射総量により、また材料によって異なる。以上のようなことが回折現象を観察する場合注意すべきである。

電子線散乱度のちがいが、したがって像のコントラストは試料の密度と厚さを乗じたものによる。有機材料は一般に密度が小さく微小な凹凸、あるいは密度差では十分なコントラストが得にくい。このような場合、試料表面に一定方向から重金属 (主としてクロム、白金パラジウムなど) を真空蒸着するシャドウイング、試料内部にタングステン酸、オスミック酸などを吸着させる染着の方

第2図 電子顕微鏡の結像図 (黒線矢印は絞り挿入)

法を使い、コントラストをつける。

電子顕微鏡用試料の作成はかなり手間がかかる。適当な試料作成方法を考えることが、研究の成果をきめる。繊維、高分子の試料作成法は、大体次の3通りになる。

(イ) 直接観察法⁵⁾ ……(1)

厚さがおよそ $500 \text{ \AA}$ 以下の試料。たとえば高分子単結晶、球晶、薄膜、摩砕した繊維片などを、溶媒あるいは水に懸濁させる。コロジオン、ホルムパールの高分子薄膜を張ったシートメッシュ上に直接のせて、クロムまたは白金パラジウムでシャドウイングをほどこし検鏡する。

(ロ) 直接観察法⁶⁾ ……(2)

試料をあらかじめ重金属化合物、たとえば酢酸ウラニル、オスミック酸、隣タングステン酸などで染色し、メタクリル樹脂、エポキシ樹脂などで包埋し、ウルトラミクロトームで厚さ $100 \sim 500 \text{ \AA}$ に切断し、シートメッシュ上にのせて検鏡する。

(ハ) レプリカ法

直接検鏡できない、厚い試料の表面あるいは繊維の表面などを観察する場合、レプリカ法を用いる。溶媒に膨潤せず可溶な無構造のプラスチック膜を作り、熱可塑性を利用して熱圧着させ試料の表面をレプリカする方法⁷⁾。あるいは濃厚液を試料上で固化させてレプリカする方法⁸⁾がある。プラスチックレプリカ上にカーボンを真空蒸着し、シャドウイングをほどこした後、溶媒でプラスチックを溶かし去る。溶媒中に浮遊するカーボンレプリカをシートメッシュですくい上げて、試料とするのが2段レプリカ法である。試料表面に直接カーボン蒸着したのち、試料を溶解し去り、カーボン蒸着膜を試料台にのせ検鏡するのが1段レプリカである。

第4図 走査型電子顕微鏡断面図 (日本電子)

(b) 走査型電子顕微鏡⁹⁾

第4図は走査型電子顕微鏡の構造を示す。透過型と同様、最上部に電子銃がある。加速電圧は透過型にくらべて低く、 $3 \sim 50 \text{ kV}$ 連続可変である。2個あるいは3個の電子レンズによって縮小した電子スポットを試料面に照射する。電子スポットの大きさが直接電子顕微鏡の分解能に影響する。分解能は $200 \text{ \AA}$ 程度までに達している。鏡体中央の偏光コイルによって、この細い電子線を試料面上で走査する。電子線によって試料から、たたき出される2次電子あるいは反射電子をシンチレーションカウンタで構成されている検出器で捕えて、電子像をブラウン管上に映し出す方法をとっている。

透過型電子顕微鏡と異なり、直接電子線で写真フィルムを感光させるのではなく、ブラウン管上に現われた映像を接写撮影する。走査線やブラウン管の不均一面もひずみを起こす原因となり、最終画像の解像力低下の原因になる。

2次電子線を捕える検出器と試料面の角度を適当な位置 (約 45°) に定めると良好なコントラスト像が得られる。また試料の凹凸のはげしいところ、あるいは深い穴の中も試料の角度を変えることによって、能率的に2次電子を捕えることができる。この結果、非常に焦点深度の深い画像が得られることになる。

2. 測定法

(a) 透過型電子顕微鏡

電子顕微鏡は $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mmHg}$ の真空度が必要で試料交換、写真乾板交換にともなう、排気系の操作の容易さが要求される。倍率は普通中間レンズ、低倍率の場合は投射レンズの電流値から換算される。正確な値が必要な場合は試料上に既知の大きさのポリスチレンラテックスを加え比較測定する。倍率測定の基準には光学回折格子のレプリカ、金属薄膜の格子縞などが使われる。

一般にレプリカ法による像の解像力は余り良くない。またコントラストをつけるためのシャドウイングの金属蒸着膜の厚み、構造も解像度を悪くする原因になる。高分解能を要する場合は、密度の大きい白金パラジウムを使用し、蒸着膜の厚みを薄くするのが普通である。撮影倍率は解像度を考慮してきめる。撮影視野の大きさが定まっており、写真乳剤の解像度が $\approx 0.01 \text{ mm}$ ぐらいで約10倍の写真引伸しが可能なことから、撮影倍率はなるべく低倍率にするのがよい。これはまた試料照射の電子線密度が小さくてすみ、試料の損傷を防ぐことにもなる。試料によっては高倍率の撮影も必要である。

普通の形態的観察の他に、回折現象を利用してより解析的な研究ができる。回折現象に関係した観察法には次

のようなものがある。

(イ) 電子線回折

高分子単結晶、薄膜、薄片などの試料によって回折像が観察される。単結晶の回折点は2次元の網状に配列している。電子線の波長が短かく、エワルドの回折球の半径が無限度とみなせることから、これらの回折点は入射電子線に垂直に配列した逆格子点に相当していることがわかる。したがって回折点から容易に、これに相当する格子定数が求まる。波長、カメラ距離など装置定数を決めるためには、アルミニウム、クロームなどの蒸着を行ない、これら金属の回折像を同時に撮影すればよい。普通電子線回折は顕微回折として観察される。

(ロ) 顕微回折

中間レンズ電流を切り換え、同一視野の顕微鏡像と回折像の対応をつけることができる。これによって微細組織中での結晶配向、あるいは単結晶などを変形¹⁰⁾させたときの結晶形の変化、結晶配向の変化などにつき知見が得られる。しかし顕微回折によってすべてが判るわけではない。たとえばフィブリル状微細組織に平行に繊維図形を示す回折像が得られても、この微細組織が平行分子束より成るのか、単結晶的ラメラの積層構造であるのか結論は下せない。

(ハ) 暗視野観察

対物絞りを移動し、特定の回折点だけで結像させると暗視野像が得られる試料のどの部分から、その回折が起こっているか知ることができる。たとえば延伸薄膜中における微結晶の大きさ分布などが検討できる。

(ニ) モアレ観察

僅かに方位を違えて重なった2枚の単結晶試料の像を0次回折点、また特定の回折点とそれぞれの周囲に結んだ2重回折点によって結像させると、いわゆるモアレ像が得られる。単結晶内部に存在する転位のような欠陥を観察することができる。

高分子単結晶は電子線照射により崩壊しやすい。したがってこれら回折に関する観察を行なう場合、特に慎重な操作が必要である。電子線回折の場合電子顕微鏡の加速電圧は100~300 kV が適当である。加速電圧を高くすると電子線の透過性が大きくなり、試料の温度上昇、照射による損傷は防げるが同時に写真感度も低下してくるから、一概に高い電圧ほど良いとは限らない。

(b) 走査型電子顕微鏡¹¹⁾

透過型にくらべて走査型は試料が大きくてよく、したがって試料室も広い。直

径 10 mm~15 mm の試料台に試料を糊付けするだけでよい。試料として繊維や高分子は良好な電気絶縁体であるため、試料表面が帯電し、像が乱れる。このために試料全体に金などの金属膜をうすく蒸着¹²⁾して帯電を防ぐ。蒸着膜が厚すぎると分解が甚しく低下するから注意を要する。

走査電子線の細さには限度があり透過型電子顕微鏡のように高分解能にはできない。ブラウン管面の画像は、35 mm カメラかポラロイドカメラで写す。

電子顕微鏡の分解能は光学顕微鏡にくらべて、格段の差があり、透過型で数 Å、走査型でも 200 Å、前後の分解能を有している。このような分解能の良さを駆使して、原子の姿を見ようとする試みもあるようである。透過型電子顕微鏡は開口角が非常に小さい ($\alpha \approx 10^{-3}$) ため、光学顕微鏡にくらべ焦点深度が非常に深い。これを利用して立体観察ができる。すなわち試料を左右に 6° 傾斜させ、同一視野の2枚の写真を撮り、立体鏡で観察すると立体感が得られる。これにより深さを推定できる。しかし低倍率の立体像は走査電子顕微鏡によってより容易に観察できる。走査型電子顕微鏡は試料面上を細い電子線で走査するもので、拡大し結像させるレンズ系がないから、焦点深度を非常に深くでき、撮影した写真自身が良好な立体感をあたえる。

この他にも走査型は透過型に見られない特徴がある。大きな試料自身を鏡体内に入れることができ、レプリカの作りにくい繊維組織や表面の凹凸のはげしい破断面などの研究に好都合である。

また第5図に示すように、2次電子像と反射電子像を選択的に捕えて撮影できる。前者は無影照明的で試料が上下に重なっている場合、上部の陰は下部の試料にできない。これに対して後者はスポット照明と同様、障害物や重なった陰影が生ずる。

しかし大きな試料を入れる結果、鏡体汚染のおそれが生ずる。これを防ぐため前処理で試料を加工するか、鏡

第5図 2次電子像と反射電子像 (日本電子)

第6図 610 ナイロンフィラメントのキンク帯の電子顕微鏡像

体掃除をしやすい構造にしなければならない。

この他、電子顕微鏡には冷却装置、加熱装置、試料延伸装置など装着できるようになっており、多目的研究ができる。

3. 最近の進歩

透過型電子顕微鏡による高分子単結晶や球晶の研究¹³⁾は、形態観察と制限視野電子線回折¹⁴⁾による解析が行なわれ、電子顕微鏡は結晶性高分子、繊維の微細構造研究のための重要な機器の一つになっている。

ポリエチレンやポリプロピレンなどについての研究報告¹⁵⁾は非常に多い。

繊維やフィルムの変形機構¹⁶⁾、破壊現象¹⁷⁾の研究もレプリカ法を駆使して数多くの行なわれており、金属と類似したスリップバンド¹⁸⁾、キンクバンド¹⁹⁾、ルーダースラインなどの報告(第6図)がなされ、高分子の変形機構について基礎的な研究が行なわれるようになった。また加工した繊維の表面構造の研究²⁰⁾も意欲的に行なわれている。

天然繊維の表面形態構造の研究も行なわれている(第7図)ネガティブ染色法で試料と染色してから超薄切片²¹⁾を作り、高倍率で観察し羊毛のマイクロフィブリルの構造²²⁾、セルロースの微細構造²³⁾などを明らかにしている。

超高圧電子顕微鏡は主として厚い試料の観察、あるいは電子線回折の研究に向けられている。結晶性高分子の電子線による崩壊過程²⁴⁾や電子線小角回折の研究²⁵⁾も行なわれており、今後超高圧電子顕微鏡によって新しい分野にまで研究領域が広がるものと期待される。

第7図 羊毛の走査顕微鏡写真 (Hepworths)

第8図 W-W 加工した木綿繊維の走査顕微鏡写真 (Lauche nauer)

走査型電子顕微鏡による研究は、最近、繊維の分野で特に増加している。比較的大きな試料が鏡体内に装填できるため、織物組織の観察が行なわれている。仕上加工や²⁶⁾、W-W加工²⁷⁾した羊毛、綿、絹、レーヨンなどの表面構造の変化²⁸⁾や付着物の付着状態の研究²⁹⁾(第8図)、およびグラフト重合物の観察³⁰⁾も行なわれている。繊維計測として重要な繊維の横断面の観察³¹⁾も光学顕微鏡とは異なった新しい知見をあたえている。今後走査型電子顕微鏡は計測学に大きく寄与しそうだ。

変形機構の解明にも透過型電子顕微鏡と同じように、使用されキンクバンド³²⁾、破断面³³⁾の美しい立体写真が得られている。繊維の形態から超微細構造までの研究に、透過型、超高圧、走査型電子顕微鏡をうまく使い分けて、今後新しい事柄が発見され電子顕微鏡の応用研究も一段と広げられることであろう。

文 献

- 1) たとえば、電子顕微鏡学会編、電子顕微鏡の理論と応用 I 丸善(東京)1966
- 2) 日本電子KK パンフレット
- 3) Sproull, R. L.; Modern Physics, John Wiley (1963)

- 4) Rebsch, R.; *Ann. Physik*, **31**, 551 (1938)
- 5) 電子顕微鏡学会編；電子顕微鏡の理論と応用 I
丸善（東京）235（1966）
- 6) 電子顕微鏡学会編；電子顕微鏡の理論と応用 I
丸善（東京）237（1966）
- 7) Fukami, A.; *J. Electromicroscopy*, **1**, 28 (1953)
- 8) 電子顕微鏡学会編；電子顕微鏡の理論と応用 I
丸善（東京）251（1966）
- 9) 日本電子 K K パンフレット
- 10) Kiho, H., Peterlin, A., Geil, P. H.; *J. Appl. Phys.*, **35**, 1599 (1964)
- 11) Reumuth, H.; *Z. F. D. Ges. Textilind.*, **69**, 227 (1967)
Reumuth, H.; *Melliand-Textilber*, **48**, 489 (1967)
- 12) 加藤 嵩一；繊維と工業，**1**, 271 (1968)
- 13) Bezruk, L. I., Ochkinsk, A. P., Pasechnik, Yu. V., Lipatov, Yu. S.; *Vysokomol. Soedin.*, Ser B, **11**, 180 (1969)
Keith, H. D., Padden, F. J., Vadimsky, R. G.; *J. Polymer Sci.*, A-4, **267** (1966)
J. Appl. Phys., **37**, 4027 (1966)
Bittger, H., Husemann, E.; *Kolloid-Z. Z. Polymer*, **232**, 661 (1969)
Geil, P. H., Yeh, G. S. Y.; *J. Makromol. Sci.*, B-1, **2**, 235 (1967)
Toyota, N., Machi, S.; *J. Polymer Sci.*, A-2, **7**, 153 (1969)
Ryzhov, V. B., Andrew, I. N., Mikhailov, N. V.; *Vysokomol. Soedin. Ser B*, **10**, 862 (1968)
Yu, T. H., Distler, G. I., Aleksandrova, E. M.; *Zh. Fiz. Khim.*, **42**, 3086 (1968)
- 14) 小西孝，黒川昌孝；繊維学会誌投稿中
- 15) Kawai, T., Goto, T., Maeda, H.; *Kolloid-Z.*, B-2, **23**, 117 (1968)
平林 潔，石川 博，角戸正夫；繊維学会誌，**25** 103 (1969)
小西 孝，黒川昌孝，近藤宗夫；繊維学会誌，**23** 64 (1967)
中川英昭，松元孝子，河合 徹，前田弘邦；繊維学会誌，**25**, 433 (1969)
- 16) Vadimsky, R. G., Keith, H. H., Padden, F. J. Jr.; *J. Polymer Sci.*, A-2, **7**, 1367 (1969)
Williamson, K. B., Busse, W. F.; *J. Appl. Phys.*, **38**, 4187 (1967)
Fischer, E. W., Goddar, H.; *J. Polymer Sci.*, C, **16**, 4405 (1969)
Tanaka, H., Masuko, T., Homma, K., Okashima, S.; *J. Polymer Sci.*, A-1, **7**, 1997 (1966)
Makaruk, L., Bojarski, J.; *Polymer*, **13**, 341 (1968)
Peterlin, A., Sakaoku, K.; *J. Appl. Phys.*, **38**, 4125 (1967)
Casperson, G., Philipp, B., Jacopian, V., Hoyne, E.; *Faserforsch. Textiltech.*, **20**, 2 (1966)
- 17) Hearle, J. W. S., Vaughn, E. A.; *Rheo. Acta*, **9**, 76 (1970)
黒川昌孝，小西 孝，滝 文夫，亀井良祐；昭和 45 年繊維学会発表会（東京）（1970）
- 18) Brown, N., Ward, I. M.; *Phil. Mag.*, **13**, 961 (1968)
- 19) 黒川昌孝，小西孝，滝文夫，橋本虎之助；繊維学会誌，**26**, 95 (1970)
黒川昌孝，小西孝，阪野元，近藤宗夫；繊維学会誌，**23**, 95 (1967)
黒川昌孝，小西孝，阪野元，近藤宗夫；繊維学会誌，**23**, 247 (1967)
黒川昌孝，小西孝，阪野元，近藤宗夫；繊維学会誌，**24**, 101 (1968)
- 20) Potnis, S. P., Shethy, S. M.; *Angew. Makromol. Chem.*, **8**, 117 (1969)
Groebe, A., Maron, R., Rose, K. P.; *Faserforsch Textiltech.*, **19**, 533 (1968)
Rose, K. P., Maron, R., Groebe, A.; *Faserforsch Textiltech.*, **19**, 499 (1968)
Muller, U., Wiedermann, G.; *Faserforsch Textiltech.*, **20**, 10 (1969)
桑原 昂；繊維学会誌，**25**, 88 (1969)
- 21) Groebe, A., Gensrich, H. J.; *Faserforsch Textiltech.*, **20**, 118 (1969)
Kassenbeck, R. H. P., Meimoun, D., Parisot, A.; *Text. Res. J.*, **39**, 1015 (1969)
Gensrich, H. J., Groebe, A.; *Faserforsch Textiltech.*, **20**, 425 (1969)
- 22) Faser, R. D. B., MaCrae, T. P., Millward, G. R.; *J. Text. Inst.*, **60**, 499 (1969)
Faser, R. D. B., MaCrae, T. P., Millward, G. R.; *J. Text. Inst.*, **60**, 343 (1969)
Lofts, P. F., Truter, E. V.; *J. Text. Inst.*, **60**, 46 (1969)
- 23) Manley, R. S. J.; *Nature (London)* **204**, 1155 (1964)
- 24) 坂奥喜一郎；学位論文（京都大学）
- 25) Peterlin, A., Sakaoku, K.; *J. Appl. Phys.*, **38**, 4152 (1967)
- 26) DeGruy, I. V., Guidry, J. C., Carra, J. H., Rollins, M. L.; *Text. Res. J.*, **39**, 223 (1969)
Blakey, P. R., Perfitt, W.; *J. Soc. Dyers Colour*, **85**, 107 (1966)
Azzola, F. K., Schuermann, M.; *Melliand Textiltech.*, **50**, 187 (1969)
- 27) Lauchenaue, A. E., Bauer, H. H., Matzner, G. W., Toma, G. W., Zurcher, J. B.; *Text. Res. J.*, **39**, 585 (1969)
- 28) Groebe, A.; *Svensk Papperstidn*, **71**, 636 (1968)
Hepworth, A., Sikorski, J., Trucker, D. J., Whewell, C. S.; *J. Text. Inst.*, **60**, 513 (1969)
- 29) Hall, D. M., Sayre, J. G.; *Text. Res. J.*, **39**, 1044 (1969)
- 30) Komanovskaya, G. N., Euko, E. L., Churakov,

- V. V., Lukyanovich, V. M., Vlodavets, I. N.;
Kolloid-Z., 30, 696 (1968)
- Razikov, K. K., Umanov, Kh. U., Azizav, V.
A.; *Strkt. Modif. Khlop. Tsellyul.*, 3, 239
(1966)
- 31) 加藤嵩一; 繊維と工業, 2, 577 (1969)
- 32) Bosley, D. E.; *Text. Res. J.*, 38, 141 (1968)
- 33) Van Veld, R. E., Morris, G., Billica, H. R.;
J. Appl. Polymer Sci., 12, 2709 (1968)
-