はく離帯電とその減衰

畑 敏 雄*・蒲 生 真 郷**

1. ま え が き

静電気とくに摩擦電気は、「エレキ」というギリシャ語源の言葉が象徴するように、ほとんど人間の歴史と同じくらい古い歴史をもっている。それにもかかわらず、そして近年高分子工業の発達とともにその重要性がますます増大してきているにもかかわらず、その本質（電荷の担体）や発生の機構はいまだに明らかにされていない。その理由は結局のところ、摩擦電気が複雑な固体界面の問題であり、動的過程であり、破壊現象でもある、というあらゆる困難の集中した問題であるからにはほかならない。その本質を解明するためには、問題をできるだけ単純化して研究を行なう必要があるが、そういうものの一つとしてはく離帯電が考えられる。すなわち摩擦が接触とはく離の連続する過程だとすれば、はく離帯電は摩擦帯電の素過程であるということができる。そこでは摩擦熱のような熱の影響をさけることができるし、面の凹凸というような物理的因子も本質的な問題にならない。

しかしはく離も一つの界面現象であり、破壊現象である以上、それはそれなりにいろいろな困難が付随する。ましてそれに電気的現象が加わるとき、様相はますます複雑である。第1に接着系の生成の条件（溶剤の種類、蒸発、加熱など）が二相界面の状態や相互的な性質にどのような影響を与えるかが明らかにされなければならない。第2に、はく離の際に皮膜あるいは被着体に必然的に起こる変形が帯電にどのような影響を与えるものか明らかでない。第3に接着皮膜または被着体の凝集破壊ではなく、真に界面はく離が起きているのかどうか判定されなければならない。第4に帯電と同時に放電や電荷の漏洩が起こるが、このことを明らかにしないかぎり残留電荷の測定だけでは帯電の機構を論ずることはほとんど不可能である。第5にはく離帯電の速度依存性や環境（真空度、湿度など）依存性、その他物質の物理化学的諸特性による影響を論ずる場合、それが帯電そのもの

の過程に本質的なものか、付随的な漏洩や放電を通じて帯電に影響を及ぼしているものかが明らかにされなければならない。その他、解明すべき問題点はたくさんある。これらの諸因子をできるかぎり個別的に明らかにすることによって、はじめてはく離帯電の本質に近づくことが可能となるのである。

筆者らの研究室で行なった帯電高分子皮膜の電荷の減衰に関する研究やはく離放電（発光）に関する研究はそのごく一部分でしかないが、これらを通じてはく離帯電についても若干の立ち入った知見が得られたので、以下それを中心にして述べる。叙述の順序は表題とは逆に、電荷の減衰に関する問題から始めてはく離帯電に入っていくことになるが、その理由は時間的な減衰の過程を明らかにせずには帯電の速度依存性も論ずることができないからである。

2. 帯電高分子皮膜の電荷の減衰

2-1. 電荷減衰の理論¹⁾

われわれの実験の結果によると、はく離によって帯電した高分子皮膜の電荷の減衰は、もっぱら漏洩（主として表面漏洩）によるもので、気中拡散の機構は通常の場合ほとんど問題にならない。この立場に立って帯電皮膜の電荷の減衰を理論的にとりあつかう。いま単位幅で長さ l なる均質な高分子皮膜を考え、その一端が金属クリップを通じてアースされているものとする（第1図）。この皮膜がクリップ端からの距離 x と時間 t によってきまる電荷の分布をもって帯電しているものとし、その電荷密度を $\sigma(x, t)$ とすると、 x と $x + \Delta x$ の間で Δt 時間に減少する電荷は

$$\sigma(x, t) \Delta x - \sigma(x, t + \Delta t) \Delta x = - \frac{\partial \sigma}{\partial t} \cdot \Delta t \cdot \Delta x \quad (1)$$

第 1 図

* Toshio HATA 東京工業大学教授・工博

** Masato GAMO 東京工業大学

Peeling Electrification and its Decay.

($i(x, t)$) を時刻 t において x を流れる電流とすると、同じく x と $x+\Delta x$ の間で Δt 時間に減少する電荷は

$$-\{i(x+\Delta x, t)-i(x, t)\} \Delta t = -\frac{\partial i}{\partial x} \cdot \Delta x \cdot \Delta t \quad (2)$$

(1) と (2) を等置して

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\frac{\partial i}{\partial x} \quad (3)$$

この皮膜の単位長さあたりの抵抗を ρ 、電気容量を c 、(x, t) における電位勾配を $V(x, t)$ とすると、

$$i(x, t)\rho = \partial V / \partial x \quad (4)$$

$$V(x, t) = \sigma(x, t) / c \quad (5)$$

(3), (4), (5) から i を消去して

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{1}{\rho c} \cdot \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} \quad (6)$$

この式は拡散または熱伝導の式と全く同型である。われわれの場合、拡散係数または温度伝導率に相当するものは $1/\rho c$ であるが ρc は漏洩の時定数あるいは緩和時間 (τ) といわれるもので、その意味でも $1/\rho c$ は拡散定数と同様の物理的意義をもつ。すなわち高分子誘電体のなかの電荷の移動は一種の拡散過程である。微分方程式 (6) を解くために境界条件として、クリップ端 $x=0$ では $\sigma(0, t)=0$ 、他端 $x=l$ ではここで最後のはく離が行なわれて電荷密度が極大を示すとして $(\partial \sigma / \partial x)_{x=l}=0$ とおく。常法に従って (6) 式をとくと、一般解は n の自然数に対して

$$\sigma(x, t) = \sum_n A_n \exp \left\{ -\frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4\rho c l^2} t \right\} \sin \frac{(2n-1)\pi}{2l} x \quad (7)$$

第1項 ($n=1$) 以外の n の高次項は省略することができて (証明略)、

$$\sigma(x, t) = A_1 \exp \left(-\frac{\pi^2}{4\rho c l^2} t \right) \sin \frac{\pi}{2l} x \quad (8)$$

皮膜の全電荷 $Q(t)$ は

$$Q(t) = \int_0^l \sigma(x, t) dx = A_1 \exp \left(-\frac{\pi^2}{4\rho c l^2} t \right) \times \int_0^l \sin \frac{\pi}{2l} x dx = \frac{2l A_1}{\pi} \exp \left(-\frac{\pi^2}{4\rho c l^2} t \right)$$

平均電荷密度 $\bar{\sigma}(t)$ は

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}(t) &= \frac{Q(t)}{l} = \frac{2A_1}{\pi} \exp \left(-\frac{\pi^2}{4\rho c l^2} t \right) \\ &= \sigma_0 \exp \left(-\frac{\pi^2}{4\rho c l^2} t \right) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\bar{\sigma}(t) = \sigma_0 \exp(-kt), \quad k = \frac{\pi^2}{4\rho c l^2} \quad (10)$$

以上の理論的取り扱いから、電荷は時間とともに指数関数的に減少すること、(10) 式で表わされる減衰係数 k は皮膜の長さの2乗に逆比例し、また皮膜の (主として表面に関する) 抵抗 ρ および電気容量 c に逆比例することが示された。 $\rho c = \tau$ とおけば同じ長さの皮膜に対して

は

$$\bar{\sigma}(t) = \sigma_0' \exp(-t/\tau) \quad (11)$$

と表わされ、 τ が物質に特有な性質、温度や湿度などの特有の依存性を示す。

2-2. 減衰式の実験的検証¹⁾

ここでは主として減衰係数と皮膜の長さとの関係について実験的に検討する。実験はガラスに接着した高分子皮膜 (ポリイソブチレン、ニトロセルロースなど) を、一定幅でいろいろな長さの短冊型に切れ目を入れ、その一端を理論の条件と同じように金属クリップではさんでアースにつなぎ、あらかじめ十分放電した後、はく離して直ちにファラデーケージにつりさげ、振動容量型電位計で電圧の時間的変化を読む。第2図は幅 0.2 cm のニトロセルロース (NC, 可塑剤 DBP 35% 含有) の場合で、図に示した数字はクリップ端からはく離端までの長さ l (cm) である。 $\log(\sigma/\sigma_0) \sim t$ プロットの直線関係は理論の予想するとおりであるが、さらにこの勾配としての減数係数 k と $1/l^2$ との関係は第3図のようになり、ポリイソブチレン (PIB) の例も含めてほぼ直線関

H=31%, 幅 a=0.2 cm, 図中の数字は長さ l (cm) を示す

第2図 減衰に及ぼす皮膜の長さの影響 (ニトロセルロース)

□: NC, H=70%; ○: PIB, H=31%;
△: NC, H=31%

第3図 減衰係数と皮膜の長さの関係

係がなりたち、かつこの直線はほぼ原点を通る（本節以下 σ を前節の $\bar{\sigma}$ と同じ意味に用いる）。相対湿度 31% の場合ばらつきが大きいのは、このような条件では皮膜の伝導性がきわめて小さくて他の因子の影響を受けやすいことに原因がある。また直線が厳密に原点を通らないのは、皮膜に沿った漏洩のほかに他の原因による電荷の減衰——たとえばはく離中に被着体を通じて行なわれる漏洩——がわずかに存在することを意味する。これらの点を考慮すれば、おおそ理論の妥当性は証明されたといえることができる。

2-3. 電荷の減衰に及ぼす湿度、温度および可塑剤の影響²⁾

前節で減衰係数 k の一つの因子である皮膜の長さの影響を検討したので、ここではもう一つの因子 ρc について調べる。これが相対湿度に大きく依存することは第3図の NC の例で明らかであるが、温度についてはどうか。一般に高分子誘電体や有機半導体の抵抗は $\rho = \rho_0 \exp(E/RT)$ に従う正の温度係数を有するが、そのほかに無定形高分子ではガラス転移温度をはさんで分子運動の機構が変化する。これが k にどのような影響を及ぼすか。同じ意味で可塑剤の添加は単に電気的な易動性を与えるだけであるかどうか。これらの点が高分子的には興味のある点である。

2-3-1. 湿度の影響

一例としてポリイソブチレンについて、皮膜の長さと同幅、および温度 ($20.5 \pm 1^\circ\text{C}$) を一定にして、相対湿度を変えた場合の荷電の減衰を第4図に示す。これから得られた減衰係数 k と相対湿度 H との関係は第5図のよ

第4図 電荷の減衰と相対湿度（ポリイソブチレン）

うで、次式がなりたつ。

$$k = k' e^{\mu H} \quad (12)$$

ニトロセルロースについても同様である。

Shashoua³⁾ は高電圧を印加して帯電させた繊維素皮膜に対して、電荷（電位）が初期値の 1/2 になる時間 τ が相対湿度と次の関係にあることを示した。

$$\tau = \tau_0 e^{-\beta H} \quad (13)$$

この関係はわれわれの実験結果からも次のように導びかれる。(10) 式と (12) 式とから

$$\ln(\sigma/\sigma_0) = -kt = -k'e^{\mu H} \cdot t$$

$\sigma/\sigma_0 = 1/2$ のとき $t = \tau$ であるから

$$\tau = (\ln 2/k') e^{-\mu H} \quad (14)$$

これは (13) 式と同型である。

2-3-2. 温度の影響

ポリイソブチレン (PIB), ニトロセルロース (NC, DBP 35% 含有), ポリ酢酸ビニル (PVAc) および塩ビ (87%) - 酢ビ (13%) 共重合体 (co-PVC) について種々の温度で減衰曲線 ($\log \sigma/\sigma_0 \sim t$) を描き、それから求めた k と $T (^\circ\text{C})$ との関係を図6図に示す。測定温度範囲にガラス転移点（図中の縦線）をもつ三つの試料を見ると、この温度を境にして k が急激に増大しているこ

第5図 減衰係数と相対湿度（ポリイソブチレン）

第6図 (a, b, c, d) 減衰係数の温度依存性

第7図 $\log k$ と $1/T$ との関係

とが明らかである。測定値はばらつきが大きいから、かりに図の曲線のような変化をするとして $\log k \sim 1/T$ ($^{\circ}\text{K}$) のプロットを描くと第7図のようになり、次式が成立する。

$$k = k'' e^{-E/RT} \quad (15)$$

見かけの活性化エネルギー E とガラス転移温度 T_g は第1表に示すように大小の順序が一致する。すなわち電荷の移動はポリマー内部の分子運動の状態と深く関連することが推察される。

第1表 減衰の活性化エネルギーとガラス転移温度

	E (eV)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
PIB	0.77	-60
NC (DBP 35%)	1.3	20
PVAc	1.4	30
co-PVC	2.0	40

2-3-3. 可塑剤の影響

可塑剤 (DBP) 含量の異なる NC と co-PVC の減衰係数 k と可塑剤量 P との関係を第8図と第9図に示す。ここでも興味のあることは測定温度 (20°C) をちょうどガラス転移温度とするような可塑剤量の付近で k が急増することである。 $\log k$ と P との関係は、わずかな測定点から大胆に推論すれば、そのような濃度 (ガラス転移濃度) を屈曲点とする二つの直線で表わされ、その各々について次の実験式がなりたつ。

$$k = k''' e^{\nu P} \quad (16)$$

以上 (12), (15), (16) の各式を総合すると、減衰係数 k は温度 T ($^{\circ}\text{K}$), 相対湿度 H (%), 可塑剤含量 P (%) と次の関係にある。

$$k = k_0 \exp \left(-\frac{E - \mu H - \nu P}{RT} \right) \quad (17)$$

これはすべて緩和時間 τ の変化を通じて観測されるもので、なかでも温度や可塑剤はポリマー自体のミクロブラウン運動を活発にするという効果によってそれに寄与しているように思われる。

第8図 減衰係数の可塑剤量による変化 (ニトロセルロース)

第9図 減衰係数の可塑剤量による変化 (co-PVC)

3. はく離帯電とそれに影響する諸因子

3-1. はく離速度の影響⁴⁾

はく離帯電ははく離速度に依存する。はく離がおそれればその間に、今まで述べてきたような電荷の減衰も同時に起こるはずである。したがってはく離による発生電荷について何かの知見を得ようとすれば、減衰を考慮することが必要である。

第10図に二三のポリマーのガラスに対するはく離帯電とはく離速度との関係を示す。図の説明中 Cl-PE とあるのはクロールスルホン化ポリエチレン (商品名 Hypalon) である。 $v = 10^{-2}$ cm/sec 以下では帯電はきわめて微小であるが、速度の増大とともに急速に電荷を増大してある平衡値に達する。この結果を前章で述べた減衰式を用いて考えてみよう。(8) 式は減衰の時間的経過を示す指数関数の項と皮膜中の電荷分布を示す $\sin$ 項を含む。いまはく離しつつある皮膜がはじからきだけはく離した状態、すなわち長さ ξ の帯電皮膜を考えると、これは (8) 式で $l = \xi$ とおいたものと同等である。その

○: PIB, △: co-PVC, □: Cl-PE, ▽: PVAc.
図中の数字は H (%) を示す

第 10 図 帯電量とはく離速度の関係

はく離端 ξ における電荷密度は同式で $x=l-\xi$ とおいて得られる。すなわち

$$\begin{aligned}\sigma(\xi, t) &= A_1 \exp\left(-\frac{\pi^2}{4\rho c \xi^2} t\right) \\ &= \sigma_0 \exp\left(-\frac{\pi^2}{4\rho c \xi^2} t\right)\end{aligned}\quad (18)$$

σ_0 ははく離端 ξ におけるはく離直後の電荷密度で、 ξ のいかにかわからずはく離直後の値としては等しい。はく離速度を v 、はく離すべき皮膜の全長を l とすると、 ξ で発生した電荷 σ_0 が皮膜の全長をはく離し終るまでに (すなわち測定時間までに) 減衰して行く経過時間は $t=(l-\xi)/v$ で表わされる。そのときの ξ における電荷密度は、他の定数を $\pi^2/(4\rho c)=k$ とおいて

$$\sigma(\xi) = \sigma_0 \exp\left\{-\frac{k(l-\xi)}{\xi^2 v}\right\}\quad (19)$$

(19) 式は、はく離によって ξ において発生した電荷がその点で減衰して行く模様を示したものである。はく離の進行に伴って次々に発生する電荷について加成性になりたつとすると、皮膜の全長をはく離し終ったときの全帯電量 Q は次式で表わされる。

$$Q = \int_0^l \sigma(\xi) d\xi = \sigma_0 \int_0^l \exp\left\{-\frac{k(l-\xi)}{v\xi^2}\right\} d\xi\quad (20)$$

ここに仮定した発生電荷の加成性は次の二つの理由に基いている。第 1 に、測定された電荷密度は非常に小さくて (10^8 Å^2 に 1 電子程度) 相互作用が無視しうること、第 2 に Curie-Hopkinson の重ね合わせ原理になりたつこと。

(20) 式の積分を実行することは容易でないで、

△: 実験値 (co-PVC), ●: 理論曲線 ($l=0.5 \text{ cm}$)

第 11 図 理論曲線と実験値の比較

Sympson の定理を用いて近似計算を行なう。co-PVC (DBP 35% 含有) についての実験値 $\sigma_0=25 \text{ esu/cm}^2$, $l=0.5 \text{ cm}$ を使い、 $k=10, 1, 0.1$ に対して描いた計算曲線を第 11 図に示す。 σ_0 の値は高速における平衡値をとった。いっしょに掲げた実験値と比較して明らかなように $k=1$ としたときの理論曲線はよく実験結果を再現する。

3-2. 湿度、温度などの影響

3-2-1. 湿度⁵⁾

第 10 図で明らかなように、湿度の影響はきわめて著しい。第 2 表に減衰の効果が無視できるような高速 ($10^2 \sim 10^3 \text{ cm/sec}$) のはく離で得られた二三のポリマーの帯電量を二つの湿度で比較した。

第 2 表 異なる湿度でのはく離帯電

H (%)	$\sigma \text{ (esu/cm}^2\text{)}$		
	Cl-PE	PIB	PVAc
29	50.1	25.1	15.9
66~70	0.40	0.25	0.19

この場合湿度の相違によるケタ違いの変化は、はく離過程における電荷の減衰によるものではないから、はく離前の界面の状況が水分によって大きく影響を受けていると考えざるをえない。その影響とは水分の吸着によって界面電位を低下することと、はく離が固体界面ではなくて水分吸着層の外側で起こるという二つの事情によるものであろう。

3-2-2. 残留溶剤⁶⁾

被着体に高分子溶液を流延して乾燥して行くとき、どの程度の乾燥度からはく離による帯電が認められるようになるかという実験の結果を第 12, 13 図に示す。縦軸の帯電量はハク驗電器のハクの開き角で示した。いずれもある残留溶剂量から帯電が認められるようになり、5%

以下の残留溶剤量で飽和値に達する。帯電のはじまる点は、このあたりから皮膜の凝集力が接着力に打ち勝ち界面破壊を起こすようになる濃度と考えられる。第 12 図は同じ高分子溶液を異なる被着体に塗布した場合で、曲線の経過に大きな差異がないのに対し、第 13 図のように同じ被着体に対し、異なる高分子種の溶液を塗布した場合は差異が大きい。

3-2-3. 温度

はく離帯電に及ぼす温度の影響については、筆者らの古い実験⁶⁾では第 14 図に示すように、ほぼ試料高分子のガラス転移点付近で帯電の急上昇が見られ、それより 20°C も高い温度ではほとんど帯電が認められなかった。これは上記残留溶剤量の影響と同様に高温では凝集破壊が支配的であるためと考えられる（かつては残留溶剤の効果も温度の効果もともに、分子運動を活発にすることによって、界面で極性基が配向するのを妨げるものと考えた）。

最近の研究⁵⁾によれば、温度とはく離帯電との関係は

x: ガラス-NC (アセトン), O: Cu-NC (アセトン)

第 12 図 はく離帯電と残留溶剤 (1)

x: ガラス-ポリスチレン (ベンゼン),
O: ガラス-ベンジル繊維素 (ベンゼン)

第 13 図 はく離帯電と残留溶剤 (2)

第 14 図 はく離帯電と温度

43°C における縦線はガラス転移温度を示す
 v (cm/sec), O: 10^3 , Δ : 10^2 , $\square$: 10,
 ∇ : 1, $\bullet$: 10^{-1} , $\diamond$: 5×10^{-2}

第 15 図 はく離帯電と温度 (co-PVC)

第 15 図のようになり、はく離速度が大きい場合はガラス転移点よりさらに高温でも帯電が認められ、ガラス転移点の 10°C ぐらい高い温度に帯電の極大が存在する。高速の引張りによって皮膜自身の粘性抵抗が大きくなってゴム域や流動域でも界面破壊が起こりやすくなると考えればこの結果を説明することができる。あべこべにガラス域では低温になるほど欠陥部を通じて凝集破壊を起こす破率が增大する。全体として高速なほど帯電量が大きいのは前節で考察した通りである。

3-3. 化学構造の影響 (はく離帯電列)⁷⁾

二つの物質の間で摩擦、接触、はく離などが行なわれると両者の間に正負の反対電荷が発生する。その正負の順列が帯電列といわれるものである。摩擦による帯電列については古来多くの研究があるが、はく離帯電については知られていない。はく離を摩擦の素過程とすればこれは当然一致すべきである。

帯電列は多くの場合、標準物質に対する荷電の大小をもとにしてつくられるが、このような絶対値の比較は危険である。われわれはそれに代わって、それぞれ二物質の組合せに対して正負の電荷を判定し、第 3 表に示すような結果を得た。戦後まもなくの古い実験であるので、新しい多くのポリマーが含まれていないのが残念であるが、これから帯電列をつくると次のようになる。

○硝酸繊維素, ポリ塩化ビニル, ポリスチレン, ポリビニルブチラール, 酢酸繊維素, エチル繊維素,

第3表 二物質間のはく離帯電

	硝酸 纖維素	酢酸 纖維素	ベン ジ ル 織 素	ポリ 酢 酸 ビ ニ ル	ポリ ビ ニ ル	ポリ ビ ニ ル	ポリ ス チ レ	ガ ラ ス	セ ロ ハ ン	アル ギ ン 酸	エ チ ル 織 維 素	メ タ ク リ ル 酸 メ チ ル	ポリ 塩 化 ビ ニ ル	ゼ ラ チ ン
硝酸纖維素		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
酢酸纖維素	—		+	+	—	+	—	+	+	+	+	+	—	+
ベンジル織維素	—	—		—	—	+	—	+	+	+	—	—	—	+
ポリ酢酸ビニル	—	—	+		—	+	—	+	+	+	—	—	—	+
ポリビニルブチラ ール	—	+	+	+		+	—	+	+	+	+	+	—	+
ポリビニルアルコ ール	—	—	—	—	—		—	—			—	—	—	
ポリスチレン	—	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	—	
ガラス	—	—	—	—	—	+	—		+	+	—	—	—	+
セロハン	—	—	—	—	—		—	—			—	—	—	
アルギン酸ソーダ	—	—	—	—	—		—	—			—	—	—	
エチル織維素	—	—	+	+	—	+	+	+	+			+	—	+
メタクリル酸メチ ル	—	—	+	+	—	+	—	+	+	+	—		—	+
ポリ塩化ビニル	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+
ゼラチン	—	—	—	—	—			—		—	—	—		

+, — は上欄の物質の電荷をももって表わした。セロハン, ポリビニルアルコール, ゼラチン, アルギン酸ソーダは放電がはやく, それ自身の電荷は測定できなかった。

ポリメタクリル酸メチル, ポリ酢酸ビニル, ベンジ
ル織維素, ガラス, (ポリビニルアルコール, アルギ
ン酸ソーダ, セロハン, ゼラチン)⊕

このなかの二つの組合せをつくと前の方が負に帯電
し, 後の方が正に帯電する。同じ織維素誘導体について
側鎖原子団の帯電性を比較すると次の順序になる。

⊖ $-\text{NO}_2$, $-\text{OCOCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{OH}$ ⊕

この順列はまさに電子受容性の強いものほど負に帯電
しやすく, 電子供与性の強いものほど正に帯電しやすい
ことをよくものがたっている。

4. あとがき

はじめに述べたように, はく離帯電を本質的に解明す
るためにはまだまだ調べなければならない多く問題があ
る。とりわけはく離に伴う放電現象について研究するこ
とが必要である。この点についてはソビエトの Derya-
gin, Krotova らの興味のある報告がある^{8), 9)}。またはく
離に伴う発光現象については筆者らの研究^{10), 11)}がある
が, それらを述べている余裕がない。

文 献

- 1) 畑 敏雄, 蒲生真郷, 緑川雄三: 工化, **67**, 1689 (1964)
- 2) 畑 敏雄, 蒲生真郷, 緑川雄三: 工化, **67**, 1793 (1964)
- 3) V. E. Shashnoua: *J. Polymer Sci.*, **33**, 65 (1958)
- 4) 畑 敏雄, 蒲生真郷, 緑川雄三: 工化, **67**, 1697 (1964)
- 5) 畑 敏雄, 蒲生真郷, 緑川雄三: 工化, **67**, 1700 (1964)
- 6) 畑 敏雄, 前田清晴: 日化第3年会講演 (1950)
- 7) 畑 敏雄, 前田清晴: 未発表
- 8) V. V. Karassev, N. A. Krotova, B. V. Deryagin: *Dokl. Akad. Nauk USSR*, **88**, 777 (1953); **89**, 109 (1953)
- 9) V. V. Karassev, N. A. Krotova: *Dokl. Akad. Nauk USSR*, **99**, 715 (1954)
- 10) 畑 敏雄, 大原啓司: 第14回高分子学会年次大会講演要旨集, 155 (1965)
- 11) 畑 敏雄, 大原啓司: 第10回静電気研究発表会講演要旨集, 9 (1965)