高分子の高圧下の電気物性

高分子物性の研究に“圧力”というパラメータを導入することによって、固体高分子の $P \sim V \sim T$ 関係など熱力学的な取扱いができるようになった。しかし、高圧下の物性研究はまだ歴史が浅く、データの蓄積も十分ではない。本稿では、電気物性の分野で重要な誘電緩和現象およびイオン輸送現象に及ぼす圧力効果、また高密度化による誘電率の変化についての研究の現状を紹介する。一つの考え方として、セグメント運動の速さを支配する因子は過剰体積ではなく、過剰エントロピーとみなせる、また、液体状態にある高分子中のイオン移動とセグメント運動との間に強い相関がある、など興味ある結果が得られている。

雀 部 博 之*

1. はじめに

電気材料としての固体高分子の用途は広く、古くから開発・応用研究がなされてきた。また、固体高分子の電気物性の研究もさかに行なわれ、特に最近では温度ばかりでなく、圧力をも変数とした研究がポピュラーになってきた。このような物性研究の変化の背景には、(1) 高圧力技術が進歩し、容易に高圧力ふんい気をつくり出すことが可能になったこと、(2) 学問上の興味はもちろんのこと、産業技術面での必要性が大きな刺激になっていることなどがあげられる。電気産業における高分子の主な用途が電気絶縁材料であることから考えても、誘電損の問題、熱放射の問題など多くの重要な問題点があり、また、最近では宇宙開発にかかわって海洋開発の重要性が叫ばれており、高圧力という環境での材料の物性研究が注目されている、という現状から見ても当然のなりゆきであろう。本稿では、われわれの研究室で行なった実験を中心に、固体高分子の分子運動に伴う誘電緩和現象、高分子中の電気伝導現象¹⁾、および高密度化の効果について述べる。これらが直接に応用面に結びつくか否かは疑問であるが、材料研究、材料設計の一助となれば幸いである

2. 高圧力下電気物性測定装置

高分子の分子運動を特長づける因子として誘電緩和時間をとることにする。一般に緩和時間には分布がある

が、平均緩和時間 τ は誘電損率の周波数スペクトルが極大となる周波数から定めることができる。高分子の複素誘電率 ϵ^* はフィルム状試料の等価容量 $C(\omega)$ および等価コンダクタンス $g(\omega)$ から計算される：

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (1)$$

$$\epsilon'(\omega) = C(\omega)/C_0 \quad (2)$$

$$\epsilon''(\omega) = g(\omega)/\omega C_0 \quad (3)$$

ただし、 C_0 は試料の幾何学的容量、 ω は印加電圧の角周波数、 ϵ' 、 ϵ'' はそれぞれ誘電率、誘電損率である。低周波数における緩和損失を正確に測定するためには、直流コンダクタンスの寄与を差し引く必要があり、したがって直流導電率 σ の測定が不可欠である。浮遊容量、とくに圧力媒体としてのシリコン油の並列インピーダンスの影響を極小にするために、電気測定の際にはガード電極を用いた3電極法が望ましい。われわれが用いた電極系の一例を第1図に示す²⁾。電極系を高圧力セルにセットした後、第2図のような圧力発生装置を用いてシリコン油を圧力媒体として等方的に加圧する。圧力範囲は1~3000気圧である。温度は外部ヒーターで制御し、室温~200°Cにおよぶ。低温域(-60°C~室温)での測定には別の高圧装置を用いた。

誘電測定には1MHz~0.1Hzでブリッジ法、 10^{-2} ~ 10^{-4} Hzで吸収電流法が用いられる。また直流導電率は吸収電流が消滅した後の定常電流値から計算することができる。

3. 誘電緩和現象

3-1. 主分散 (α_α 緩和)

まず、無定形主鎖のセグメント運動に起因する α_α 緩和について検討する。第3図に示したように、一定温度

* Hiroyuki SASABE 通産省工業技術院 電子技術総合研究所材料部材料物性研究室 (188 東京都田無市向台町 5-4-1) 通産技官・工修
Electrical Properties of Polymers under High Pressure.

①主電極 ②ガード電極 ③試料 ④対電極
第1図 高圧力下誘電測定用電極系

第2図 高圧力発生装置

で圧力を加えると吸収曲線は低周波数側に移行する。平均緩和時間 τ の温度、圧力依存性は、それぞれ、

$$\log \frac{\tau^{-1}(T)}{\tau^{-1}(T_g)} = \frac{C_1(T-T_g)}{C_2+(T-T_g)} \quad (4)$$

$$\log \frac{\tau^{-1}(P)}{\tau^{-1}(0)} = -\frac{b_1 P}{b_2 - P} \quad (5)$$

で表わされる。この結果は α 緩和に対して自由体積論を適用しうることを示唆している。(4), (5) 式は、高分子中の自由体積分率 f が熱膨脹あるいは圧縮によって $f=f_g+\alpha_f(T-T_g)-\beta_f P$ にしたがって変化すると仮定し、Cohen-Turnbull の自由体積論を用いて導出さ

第3図 誘電吸収曲線の圧力変化

れるもので、(4) 式は Williams-Landel-Ferry (WLF) 式、(5) 式は Ferry-Stratton (FS) 式としてよく知られている。ただし、 f_g は常圧下でのガラス転移点における自由体積分率、 α_f 、 β_f はそれぞれ自由体積の熱膨脹率、圧縮率である。

ポリ塩化ビニル (PVC) を例にとって、自由体積論（あるいは過剰体積論）の妥当性を調べてみよう。過剰体積分率 f を (6) 式で定義する。

$$f(T, P) = [V_L(T, P) - V_G(T, P)] / V(T_g^0, P) + f(T_g, 0) \quad (6)$$

ただし、 $V_L(T, P)$ 、 $V_G(T, P)$ はそれぞれ、温度 T 、圧力 P における液体状態および仮想的なガラス状態での

雀部博之氏 昭和39年東京大学工学部物理工学科卒業、昭和41年同大学院応用物理課程修士修了、同年4月、電気試験所（現在の電研研）に入所、現在に至る。専門は高分子物理、最近は生物物理に興味をもっている。趣味はスポーツ、ドライブ。

体積であり、 $V(T_g^P, P)$ は圧力 P のときのガラス転移温度 T_g^P における体積である。常圧下で温度を変えたときの緩和時間 τ と f との関係、および一定温度で圧力を変えたときの τ と f の関係を図示すると、第4図に示すように、1本の曲線で表わされる。ただし、図では1気圧、103°Cを基準状態にとり、その点からの f の変化分 Δf で表わしてある。簡単な計算から、 $(\partial \log \tau / \partial T)_{\Delta f} = (\partial \log \tau / \partial P)_{\Delta f} = 0$ が導かれ、 τ は Δf が定まれば温度・圧力に依存しないことがわかった。

第4図 α_a 緩和時間 τ_α と過剰体積分率 Δf との関係 (PVC)

第5図 緩和時間と過剰体積分率の関係 (PVC)

しかし、高温・高圧力になると τ の支配因子を過剰体積とすることに多少疑問が生ずる³⁾。その様子は第5図から自明である。すなわち、高温高圧になるほど基準曲線(常圧で温度変化させたもの)からのはずれが大きくなっている。そこで f のかわりに過剰エントロピー S_e 、あるいは過剰エンタルピー H_e をとると、第6図に示したように比較的広い温度・圧力範囲にわたって τ が S_e (あるいは H_e) の関数であるといえる。なお、 S_e , H_e の数値計算については文献3を参照されたい。 α_a 緩和とガラス転移が同一の分子運動に対する緩和現象である点、また、ガラス転移が1個の内部パラメータの凍結過程ではないことなどを考慮すれば、 τ を一つのパラメータで定めることには問題があると思われる。しかし、しいていうならば、過剰エントロピー(あるいはエンタルピー)の方が過剰体積よりも一義的対応が強いといえる。なお、ガラス転移に過剰エントロピーの概念をはじめて導入したのは Gibbs-DiMarzio⁴⁾ で、その後、Adam-Gibbs⁵⁾, Goldstein⁶⁾, Chang ら⁷⁾, 野瀬⁸⁾ が詳しく検討している。彼らの取扱いからも、 τ あるいはガラス転移の支配因子が過剰体積とするよりはむしろ過剰エントロピーと考えた方が妥当という結論が得られている。しかし、たとえば過剰エントロピーの具体的なイメージはまだはっきりしないなど、今後の研究に待つところが多い。

温度、圧力を適当に変え、二つの誘電吸収曲線の f_m (吸収極大となる周波数) を等しくすることができる。第7図に示すように、 α_a 緩和の場合には二つの吸収曲線は完全に重なり合う。すなわち、緩和スペクトルに対

第6図 緩和時間と過剰エントロピーの関係 (PVC)

する温度と圧力の効果は同一とみなせる。

3-2. 側鎖緩和 (β_s 緩和)

側鎖緩和は、側鎖の内部回転により生ずるもので、ある温度域では α_s 緩和と β_s 緩和とが同じ時間尺度で観測されるために吸収曲線が重なり、個々の緩和過程に分離できなくなってしまう。温度を下げる、あるいは圧力を加えることによってこの結合したピークを個々のピークに分離できるが、第8図に示すように、圧力による分離の方が顕著である⁹⁾。これは、 α_s 緩和の場合と異なり、 β_s 緩和の緩和スペクトルに対する温度と圧力の効果はかなり違うことを示唆する。

次に、緩和強度について考えよう。簡単のために、側鎖の内部回転の安定位置が二つであるとする (two-state model)。この機構による誘電緩和強度 $\Delta\epsilon$ は¹⁰⁾、

$$\Delta\epsilon = -\frac{4\pi N\mu^2}{3kT} \left(\frac{E_l}{E} \right) \frac{K}{(1+K)^2} \quad (7)$$

$$K = \exp(-\Delta G/RT)$$

で与えられる。ただし、 ΔG は二つの安定状態間の自由エネルギー差、 μ は二つの状態間の永久双極子ベクトルの変化、 N は単位体積中の永久双極子数、 (E_l/E) は局所電場と印加電場との比である。 ΔG は分子間相互作用に依存する量で温度・圧力に敏感である。第9図に4種のメタクリル系高分子についての測定例を示す⁹⁾。 $\Delta\epsilon$ の温度変化は熱膨脹による分子間距離の変化、圧力依存性は加圧による分子間距離の変化として理解される。

3-3. ローカルモード緩和 (β_l 緩和)

ローカルモード緩和は凍結された主鎖の局所的なねじり振動に起因するもので、その緩和強度 $\Delta\epsilon$ はセグメントのねじり振動の振幅に依存し、振幅が大きいほど $\Delta\epsilon$ も大きくなる。振幅は分子間相互作用に依存し、相互作用の増加とともに振幅が減少する。温度下降あるいは圧力増加に伴う $\Delta\epsilon$ の減少 (第10図) は分子間相互作用の増大として定性的に説明される。

緩和スペクトルに対する温度、圧力の効果をみると、

第7図 α_s 緩和スペクトルの変化

第8図 ポリブチルメタクリレート (PBMA) の吸収曲線; (a) 温度変化, (b) 圧力変化

第9図 β_s 緩和の緩和強度の圧力変化: PMMA 112°C, PEMA 71°C, PBMA 44°C, POMA 24°C

第10図 ポリ三フッ化塩化エチレン (PCTFE) のローカルモード緩和に対する緩和強度の圧力依存性

第11図 β_i 緩和の緩和スペクトルの変化 (PVC)

第1表 各種高分子の活性化エネルギー ΔH^* および活性化体積 ΔV^*

緩和種類	種類	温度 (°C)	ΔV^* (cm ³ /mol)	$\Delta V^*/V_m$	ΔH^* (kcal/mol)
主分散	PVC	103	320	7.1	125
	PVAc	87	140	1.9	70
	PET	83	520	3.7	198
側鎖緩和	PMMA	112	21	0.2	21
	PEMA	60	23	0.2	24
	PBMA	44	12	0.1	28
	POMA	20	38	0.2	26
ローカルモード緩和	PVC	22	25	0.6	15
	PCTFE	82	32	0.6	17
	PET	22	34	0.2	15
結晶緩和	PVDF	96	20	0.5	23

第12図 α_a 緩和の緩和時間の圧力変化 (ポリフッ化ビニリデン, PVDF)

第11図に示すように、吸収極大の位置 f_m を一致させても温度-圧力条件によって緩和強度 $\Delta\epsilon$ 、緩和時間の分布の広がり β が異なる。一般に高圧力下の方が $\Delta\epsilon$ は大きく、 β は小さい。したがって、 α_a 緩和の場合とは違って、分子間相互作用に及ぼす温度と圧力の効果にかなりの差異があると思われる。

3-4. 結晶緩和 (α_c 緩和)

結晶緩和は高分子結晶域内の分子鎖の運動による緩和で、いろいろな機構が提案されている。結晶中での incoherent な格子振動の結果として、分子間に液体的粘性力が作用し、over-damping の状態で緩和が観測される。その緩和時間は粘性係数に比例し、温度低下あるいは加圧に伴って分子間相互作用が強まり、緩和時間が長くなる (第12図)。また、緩和強度は β_i 緩和の場合と全く同様に考えられ、分子間相互作用の温度、圧力変化に伴って $\Delta\epsilon$ が変化する。

3-5. 速度論的取扱

分子鎖の拡散過程あるいは永久双極子の電場配向を速度論的に解析すると、緩和時間の温度依存性、圧力依存性はそれぞれ活性化エネルギー ΔH^* 、活性化体積 ΔV^* という量で評価できる：

$$\Delta H^* = R(\partial \ln \tau / \partial (1/T))_P \quad (8)$$

$$\Delta V^* = RT(\partial \ln \tau / \partial P)_T \quad (9)$$

α_a 緩和の緩和時間の温度・圧力依存性は、前述のように (4), (5) 式で表わされ、 ΔH^* 、 ΔV^* は温度および圧力に依存する。しかし、 β_s 、 β_i 、 α_c 緩和の場合は $\partial \ln \tau / \partial (1/T)$ 、 $\partial \ln \tau / \partial P$ はともに定数となる。第1表に各種高分子の各種緩和過程に対する ΔH^* 、 ΔV^* の値を示す。ただし、 α_a 緩和についてはガラス転移点での値である。 ΔV^* の値は高分子の構成単位の大きさに強く依存するから、構成単位あたりの体積で規格化すると、 α_a 緩和で

は $\Delta V^*/V_m = 2 \sim 7$ でかなり大きく、他の緩和の場合より約 1 桁大きい。活性化体積の物理的意味は明確ではないが、運動単位の大きさと密接な関係を持っているとしてさしつかえないと思われる。

4. 電気伝導

4-1. 導電機構

高分子物質中の電気伝導機構がイオン伝導か電子伝導かは非常に興味深い問題である。これに関しては広田の詳しい報告がある¹¹⁾。伝導機構が高分子の種類に依存することはもちろんだが、われわれは大部分の高分子ではイオン伝導が支配的であることを確かめた¹²⁾。以下、その論拠を示そう。

まず第 1 に、直流導電率 σ の温度・圧力依存性がガラス転移点 T_g で急激に変化する(第 13 図)。これはガラス化によってイオン移動度が著しく低下させられるためである。第 2 に、 σ の圧力依存性が負で、かつ活性化体積が大きい。ポリアセチレン、あるいは高分子の性格をもつカルコゲナイドガラス (A_S-S-T_0 系, A_S-S_0 系ガラス¹³⁾) は電子伝導性物質として知られているが、これらの物質の $\partial\sigma/\partial P$ は正である。また、最近ポリビニルカルbazル (PVC₂) の暗電導についても、その σ の圧力依存性が正で電子的伝導が支配的という結論が得られている¹⁴⁾。第 3 に、液体状態での σ の温度・圧力変化と α_a 緩和の τ のそれとの間に強い相関がある。これについては次に述べる。

4-2. 直流導電率と α_a 緩和時間との相関¹⁵⁾

まず最初に、液体状態にある高分子の直流導電率 σ を支配する因子について考えよう。PVC を例として、 σ を過剰体積、過剰エントロピーに対してプロットする

第 13 図 各種高分子の直流導電率 σ の圧力変化

と、第 14 図となり、過剰体積よりは過剰エントロピーとの一義的対応の強いことがわかった。この結果は α_a 緩和の緩和時間 τ の場合と同様であり、また σ が高分子母体の性格に強く支配されていることを示しており、 σ と τ との間になんらかの相関のあることを示唆する。

また、液体状態での σ の温度依存性は WLF (10) 式、圧力依存性は FS (11) 式で表わされる：

第 14 図 (a) : 直流導電率と過剰体積との関係 (PVC)

(b) : 直流導電率と過剰エントロピーとの関係 (PVC)

$$\log \frac{\sigma(T)}{\sigma(T_g)} = \frac{C_1'(T-T_g)}{C_2' + (T-T_g)} \quad (10)$$

$$\log \frac{\sigma(P)}{\sigma(0)} = -\frac{b_1'P}{b_2' - P} \quad (11)$$

これらのパラメータは τ に対するパラメータ [(5), (6) 式] とは一般に異なる (第 2 表)。しかし, 比 $m = [\log \sigma(T)/\sigma(T_g)]/[\log \tau^{-1}(T)/\tau^{-1}(T_g)]$ と温度 T の関係, あるいは比 $m' = [\log \sigma(P)/\sigma(0)]/[\log \tau^{-1}(P)/\tau^{-1}(0)]$ と圧力 P の関係をみると, 可塑性 PVC, ポリ酢酸ビニル (PVA_o), ポリ塩化ビニリデン (PVDC) [グループ A] では, m, m' は T, P に依存しないが, PVC, ポリメチルメタクリレート (PMMA), 無定形ポリエチレンテレフタレート (PET), ポリカーボネート (PC) [グループ B] では, m, m' はともに T, P に依存する。おもしろいことには, グループ A では $C_2' \approx C_2, b_2' \approx b_2$, かつ $m' \approx m$ の関係になりたっている。このことから, $m = C_1'/C_1 = b_1'/b_1 = \text{定数}$, したがって,

$$\sigma(T, P)[\tau(T, P)]^m = \text{const.} \quad (12)$$

という関係式が導出された。グループ A に属する高分子が比較的大きな σ の値を持つことから, あらかじめ多量のキャリアが高分子中に存在していて, キャリア濃度は温度, 圧力によらず一定であると仮定すると, (12) 式は $\mu(T, P)[\tau(T, P)]^m = \text{const.}$ となり, 高分子鎖のセグメント運動の速さと高分子中でのイオン移動度 μ とが強い相関をもつことがわかる。すなわち, セグメント運動によってイオンの拡散が促進される。実際, ガラス状態ではこの促進効果が消滅し, σ の温度・圧力依存性もアレニウス型となる。

指数 m の物理的意味はパラメータ C_1, b_1 の意味から推察できる。自由体積論にしたがえば, m にきくのは自己拡散する分子が *jump* するのに必要な最小空隙の大きさ v^* であり, $m = v^*(\sigma)/v^*(\tau^{-1})$ で与えられる。したがって, m の値はイオン担体の大きさを示す一つの尺度とみなすことができる。

なお, イオン源としてはまだはっきりとはわかっていないが, 素材中の不純物, 残留触媒, 高分子の熱分解生成物などがあげられる。われわれが PET について調べ

た結果では, 残留触媒がもっとも顕著にきいていた¹⁸⁾。

5. 誘電率と高密度化

無極性高分子の誘電率は光学分極および赤外分極に起因し, 高分子の光学的性質, とくに, 屈折率を知るうえで重要な因子である。われわれがポリ四フッ化エチレン (PTFE), ポリエチレン (PE), ポリプロピレン (PP) およびポリスチレン (PS) について調べた結果, 誘電率の温度・圧力変化は Clausius-Mossotti 式にあてはまり, 密度の温度・圧力変化を介して理解できることが確かめられた¹⁷⁾。また, 分極率 α は分子の集合状態ではなく, 分子の構成要素で定まることもわかった。そこで, 高分子材料を高密度化することにより, その屈折率を制御する試みがなされている。

高密度化は, 液体状態にある高分子を加圧し, そのまま常圧のガラス転移温度以下まで冷却し, 圧力を解放するというサイクルで行なわれる。高密度化量 ($-\Delta V/V_0$) は加圧温度 T_P とともに上昇し, 飽和する傾向がある。第 15 図に各種高分子の高密度化量と屈折率の変化 Δn を示す。図中, 実線は Lorenz-Lorentz の式から計算して得られた曲線で, 測定点との一致がよい。このことは, 高密度化による分極率の変化を無視してもよいことを意味している¹⁸⁾。

6. おわりに

ここに述べた電気物性はいずれも高分子を受動的材料としてながめた場合の物性である。高分子半導体, 高分子常温超電導体など, 能動素子あるいは機能素子としての可能性もないことはない。現在は, 高分子材料が空間変調素子としてオプトエレクトロニクスの分野で有望視されるなど, 高分子も受動素子から機能素子へと脱皮しつつあると思われる。しかし, 筆者の浅学のためにこれらに言及できなかったことをおわびいたします。

われわれが高圧力下の電気物性研究を始めた動機は, 分子鎖運動に関する理解を深めることであった。この動機はおそらく Williams¹⁹⁾ および O'Reilly²⁰⁾ による高圧下誘電緩和研究の動機とほとんど同一であったであら

第 2 表 α_a 緩和時間および直流導電率に対する WLF パラメータおよび FS パラメータ

	T_g (°C)	C_1	C_2	C_1'	C_2'	m	C_1'/C_1	T_g (°C)	b_1	b_2	b_1'	b_2'	m'	b_1'/b_1
<i>pl</i> -PVC	~30	11.81	29.3	8.54	34.5	0.66	0.72	94	2.41	2753	1.18	2016	0.72	0.49
PVAC	31	15.58	41.8	11.18	42.2	0.71	0.72	88	22.22	1280	15.39	1184	0.77	0.69
PVDC	-10	11.86	109.7	11.87	114.0	1.01	1.00							
PVC	76	16.40	35.7	12.50	67.1	(0.25)		107	9.76	5240	5.43	5560	(0.45)	
PMMA	85	22.23	48.3	8.73	67.8	(0.22)		102	1.36	2540	0.88	3350	(0.57)	
<i>am</i> -PET	~70	11.98	42.0			(0.25)		86	30.40	4330	11.12	4404		
PC	~140	11.87	37.2	6.12	55.6	(0.18)

第 15 図 高密度化量と屈折率の変化¹⁸⁾

う。われわれの研究は、その後高分子中のイオン輸送現象解明の方向に向った。最近は高密度化による光学的誘電率変化に関する研究、および電子伝導機構の理解という方向をとりつつあり、研究対象も無機高分子などを含めて拡がりつつある。最近の研究方向について諸賢のご意見、ご批判を仰ぎたい。

最後に、この研究を進めるにあたって常にご指導下さった電子技術総合研究所材料部斎藤省吾博士、有益な議論を多々して下さいた東京大学工学部和田八三久教授に心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) H. Sasabe: Res. Electrotechnical Lab. No. 721 (1971)
- 2) S. Saito, H. Sasabe, T. Nakajima, K. Yada: *J. Polymer Sci., A-2*, **6**, 1297 (1968)
- 3) H. Sasabe, S. Saito: *Polymer J.*, **3**, [5] (1972), *in print*.
- 4) J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio: *J. Chem. Phys.*, **28**, 373 (1958)
- 5) G. Adam, J. H. Gibbs: *J. Chem. Phys.*, **43**, 139 (1965)
- 6) M. Goldstein: *J. Chem. Phys.*, **39**, 3369 (1963)
- 7) S. S. Chang, A. B. Bestul, J. A. Horman: Proc. VII Internatl. Congr. on Glass. Brussels, 1965, Gordon and Breach, New York (1966) p. 26
- 8) T. Nose: *Polymer J.*, **2**, 437 (1971)
- 9) H. Sasabe, S. Saito: *J. Polymer Sci., A-2*, **6**, 1401 (1968)
- 10) 和田八三久:「高分子の固体物性」, 培風館 (1971)
- 11) 広田澄夫: 電気試験所調査報告, No. 166 (1970)
- 12) S. Saito: *Rep. Progr. Polym. Phys. Japan*, **12**, 407 (1969)
- 13) K. Arai, S. Saito: Submitted to *Japanese J. Appl. Phys.*
- 14) 斎藤省吾: 第 21 回高分子学会年次大会, 23 A 24 (1972)
- 15) H. Sasabe, S. Saito: *Polymer J.*, **3**, [5] (1972), *in print*.
- 16) H. Sasabe, K. Sawamura, S. Saito, Y. Yoda: *Polymer J.*, **2**, 518 (1971)
- 17) H. Sasabe, S. Saito: *Polymer J.*, **3**, [5] (1972) *in print*.
- 18) 斎藤省吾: 第 20 回高分子討論会, 5 D 01 (1971)
- 19) G. Williams: *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1458 (1968)
- 20) J. M. O'Reilly: *J. Polymer Sci.*, **57**, 429 (1962)

会費・購読費のご納入を失念されている方へ

本会では、会費・購読費は前納制をとっております。昭和 47 年 6 月分までで会費・購読費が切れる方々には、去る 5 月初旬に今期分 (昭和 47 年 7 月から 1 カ年分) の会費・購読費の請求書 (納入期限 6 月 30 日) を発送いたしてあります。8 月 15 日までにご入金いただけない方への送本は、一応本号までで一時控えさせていただきます。その後の入金となった方へはその都度ご送本いたします。なお、期限内にご送金いただかない場合は再請求書を発送することになりますが、それだけ貴重な会費より、ムダな出費をしなければならぬことになります。事情ご賢察いただき次回より期限内に納入されるようぜひともご協力たまわりますようお願いいたします。