ポリビニルアルコールの固体表面上への吸着^{UDC 678.744.1-1:541.183.5}

Adsorption of Polyvinyl Alcohol on Solid Surfaces

中 西 浩 一 郎*

NAKANISI Kôitirô

1. はじめに

高分子の希薄溶液より固体表面への吸着現象の研究は高分子の溶液物性の研究としてはごく地味なテーマであるが、これまでかなり多くの研究者によって、主として次の三つの観点から行なわれている。すなわち第一に工業上の問題と直接関連のあるものとしては、ゴムなどに対するカーボンブラックなどの充テン剤の補強作用や、接着剤の接着能力についての基礎的データを供給しようとするものであり、第二にはポリマーの分別や分子量分布の決定を吸着クロマトによって行なおうとする試みであり、第三にはもっと理論的な立場から、濃度こうばい下あるいは界面におけるポリマー分子の平衡配位を論じ、その吸着特性を明らかにしようとする研究である。

さて問題を固体表面上に吸着された高分子に限定したとして、そのポリマーの形態はどのようになっているだろうか。巨大な線状分子が固体表面上に接触したとき、もし分子が溶液中におけるとほぼ同一の形態をとるならば、分子を構成する多数のセグメントのうち、ごく一部分のみが固体表面上に直接付着し、のこりのセグメントはブリッジ状またはループ状をなして溶液中に突出しているだろう。そして付着した部分の吸着力と溶液中に浮遊している部分が再溶解しようとする浸透圧的な力とがつりあって平衡を保っていると考えられる。このような形の吸着では、分子が多分子層吸着をする可能性はきわめて少ないと思われるが、単分子層吸着といってもこの場合、吸着層は低分子のときと違ってかなり厚く、ポリマー分子のランダム・コイルの直径と同程度になることが予期される。このようなポリマーの吸着状態についてのイメージは Jenckel と Rumbach¹⁾ によって確立されたものであり、その後なされた数多くの研究によっても、その大すじはほぼ誤りのないものとされている。

ついで Simha, Frisch, Eirich らは理論・実験両面から、この問題について広範囲な研究を行なった。まず

Simha ら^{2,3)}は本質的には Jenckel と Rumbach の提案したのと同じモデルによって、ポリマーのセグメントの表面上への付着に関する統計的計算を行なって新しい吸着等温式を求め、さらに吸着量の分子量・温度依存性などについて論じた。それによると表面に付着するセグメントの平均数 $\langle n \rangle$ は、分子中のセグメントの総数を t とすると、 $t^{1/2}$ に比例するので、分子量が大きいほど吸着には有利となる。このことは彼らの協同研究者による吸着⁴⁻⁶⁾や表面張力⁷⁾の測定結果によって立証された。

Frisch ら⁸⁾はこれに力を得て、さらに高分子電解質の吸着への研究を進めているが、非電解質のポリマーの場合でも、吸着媒との組み合わせいかんによっては問題が残されていないとはいえない。従来から試料として選ばれている比較的理想的な系、つまり典型的な無定形ビニルポリマーの表面構造の単純な固体面上への吸着について得られた結論が、もっと複雑な系に対してつねに適用できるという保証はない。事実たとえば、活性炭などの多孔性の固体表面上での吸着測定^{9,10)}の結果によると、前記 Simha らの予言とは逆に吸着量は分子量が増すと減少することがわかっている。したがって、このような分子量依存性の逆転などの予期される系についてしらべ、その原因を明らかにしておくことは大切であると思われる。著者はこのような系としてポリビニルアルコール・水系を選び、活性炭や酸化チタンなど数種の異なった表面構造を有する固体上への吸着について広範囲な測定を行なってみた。以下にその結果を従来の研究例と対比させて順次紹介してみよう。これらの知識を総合すれば、われわれが実用上利用する種々の組み合わせのポリマーと個体表面の相互作用についての的確な予測をすることができるようになるであろう。

2. 吸着量の測定方法

液相吸着の場合、吸着量は吸着前後の溶液の濃度差より決定することができる。したがって吸着実験においては必要精度で微少な濃度差を求めるかが問題となる。ポリマーの場合、最初はおっぱら重量分析法、

昭 37.8.6 受理

* 信州大学工学部

すなわち溶液の一定量を採取し、蒸発乾固して得た残渣の重量を測定するという方法によっていたが、この方法は試料の量を多く必要とする上、手間も時間もかかるので、次に述べるような諸種の方法が考案されている。

(a) 浮標平衡法：かつて重水の密度測定に利用された石英ガラス製の浮標を使う方法¹¹⁾である。必要なデータが完備している点からみて、水溶液の場合に適する。

(b) 示差屈折計法：光散乱測定に使用される示差屈折計を利用する。最初 Yeh ら⁵⁾がポリスチレンの吸着カラムクロマトにおいて流出液の濃度決定に用いた。

(c) IR 吸収法：ポリマーのある特定の吸収に着目し、その強度より溶液濃度を検量するもの。たとえば Koral ら⁴⁾はポリ酢酸ビニルの 5.73 μ におけるカルボニル基の吸収を利用している。

(d) 沈殿濁度法：試料溶液に一定量の非溶剤を加えて生じる濁りを比色計でよみとる¹⁾。

(e) Isotope 法：極低濃度においては吸着量も平衡濃度も小さいので、上記の方法ではいずれも不十分であるので Peterson と Kwei¹²⁾は C^{14} を含むポリ酢酸ビニルを合成し、固体表面上に吸着したポリマーについてトレーサー法で測定し、直接吸着量を求めている。

ポリビニルアルコール（以下 PVA と略記）の吸着量を求めるのに、著者は (a) および (b) の両法を用いた。前者によれば、1% 以下の希薄溶液では 0.003 g/100ml の濃度差を確実に検出できるし、後者でも

$$\Delta d = 1.85_2 c \quad (1)$$

なる式で濃度を求めることができ（水溶液の場合）、 ± 0.001 g/100ml 程度の精度が期待できる。ただし Δd は示差屈折計（島津 DR-1 型）の目盛のよみ、 c は濃度 (g/100ml) である。

3. 吸着等温線

まず PVA の活性炭（水蒸気賦活によって製造された 60~30 mesh の粒状のもの、以下 AC と略記）および酸化チタン（アナタース型、以下 TiO_2 と記す）上における吸着等温線について調べてみよう。図-1 はその代表的な例を示す。それによると AC 上の吸着はほぼ典型的

図-1 吸着等温線

な Langmuir 形の等温線を示し、平衡濃度が 0.2 g/100ml 付近で吸着量はほぼ飽和に達し、単分子層が形成されることを示す。一方 TiO_2 の場合は飽和吸着の達成はややあいまいであって、少なくとも 0.6 g/100ml 以下では等温線は平らではない。このような一般的傾向は PVA の分子量や吸着温度を変えてもほとんど変化がなかったし溶媒として水の代わりにジメチルスルフォキシド ($CH_3)_2SO$ （以下 DMS と略記）を用いた場合も同様であった。ただし DMS 溶液からの場合は AC 上の等温線でも飽和吸着が多少あいまいである。

これらの結果から吸着が単分子的であることは確かであると考えられるが、Langmuir plotをとってみるとこれは明りょうとなる。図-2 は吸着量 Γ の逆数 $1/\Gamma$ を

図-2 Langmuir Plot の検討 (I)
 $1/\Gamma \sim 1/c$

図-3 Langmuir Plot の検討 (II)
 $c/\Gamma \sim c$

$1/c$ に対して、また 図-3 は c/Γ を c に対してプロットしたものであって、それぞれ低濃度部分または高濃度部分を拡大して調べたものであり、一応 Langmuir 式

$$\Gamma = \frac{Kc}{1 + K'c} \quad (2)$$

が成立していることを示す。従来の実験例からみても、(2) 式がほぼ完全に、または近似的に成立しており、ポリマーの吸着においては多層吸着の可能性はほとんどないように思われる。ただ最近 Patat ら^{13~15)}はポリスチレンなどについて多層吸着の可能性を主張しているが、必ずしも明確な証固はないようである。

Simha ら^{2,3)}は先にも述べたように、新しい等温式

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(2\kappa_1\theta) = Kc^{1/\langle v \rangle} \quad (3)$$

を提出している。ただし θ は吸着セグメントでおおわれている表面の割合、 κ_1 と K は定数である。この等温式(SFE式とよばれている)による吸着量の計算値は $\langle\nu\rangle$ が1より大きい場合は低濃度においてLangmuir式によるよりも、吸着量が急激に増加して飽和に達する。実際、Koralら⁴⁾やJenckelとRumbach¹⁾のデータの一部には吸着量の低濃度領域における急激な上昇がみられるが、一般には低濃度でのデータの不確かさもあって、SFE式がLangmuir式に比べて実測値をより正しく再現するかどうかを判定することはむずかしい。なお、GillilandとGutloff¹⁶⁾も別の等温式を提出しているが、SFE式と大差はない。

次に飽和吸着量より吸着層の厚みを評価してみよう。ACとTiO₂の表面積はBET法で測定した結果によると、それぞれ448 m²/gと6.71 m²/gである。一方PVAの水溶液中での拡がりや光散乱測定などから推定できるが、いま松尾¹⁷⁾の得た測定結果とここで得た吸着量とから、PVA分子が溶液中と同じ大きさで固体表面上を占めるとしたとき必要なスペースを計算するとACの場合2~3×10³ m²/g、TiO₂では4~6 m²/g程度となり、表面積と同じオーダーの値が得られる。このことは吸着分子は単分子層をなし、その厚みはPVA分子の回転半径と同程度であることを示している。またg当りの吸着量の少ないTiO₂の場合でも、ほぼ完全な表面隠蔽がおこっていることがわかる。

この計算においては、吸着分子の変形は考慮に入っていない。しかしたとえば、Öhrn¹⁸⁾やTuijnmanとHermans¹⁹⁾などが極低濃度における溶液粘度の異常低下の現象、いわゆる臨界濃度効果などに関連して指摘しているように、吸着分子が固体表面と垂直方向に楕円体状に配向し、吸着層が厚くなることも考えられようし、逆に表面との相互作用が強く、かつポリマーが良溶媒中にあるときには、 $\langle\nu\rangle$ の全セグメント数に対する割合が増加することも考えられる。このことは吸着量の分子量依存性と関連があるが、ACの場合のように表面が多孔性のときは、のちに説明するように事情はさらに複雑となる。なお $\langle\nu\rangle$ の全セグメントに対する割合を直接求めようという試みもあるということもつけ加えておかねばならない。すなわちFontanaとThomas²⁰⁾はポリラウリルメタクレートなどをSiO₂に吸着させたとき、分子中の-COO-基が表面の-OH残基と水素結合を形成することに着目し、IR吸収強度の変化から表面に直接付着するセグメントの割合を評価し、36%という値を得ている。

4. 吸着量と分子量との関係

上記のように吸着量の分子量依存性はもし表面が平滑であるならば、吸着分子の変形の程度によって支配されると考えられるが、変形が大きくないときはSimhaらの計算にも示されているように吸着層が分子量が大きいほど厚くなるので、吸着量は分子量と共に増加するはずである。実際Koralらはじめ多くの研究者の測定結果^{4,6,12,21~23)}はこの予想を支持している。しかし一方において、Claesson⁹⁾やHobdenとJellinek¹⁰⁾の活性炭上への吸着のデータによると吸着量は分子量がまずと逆に減少することが明らかにされている。この食い違い原因を説明するために、多孔性の表面の場合は吸着平衡に達するのに長時間を要し、吸着速度の大きい低分子量のものが早く吸着するので、みかけ上分子量依存性の逆転がおこったとする見方⁴⁾もあるが、同一のポリマーを表面状態の異なる固体表面に吸着させたときの分子量依存性の差異を確かめた実験は従来試みられていない。

著者はPVAをAC、TiO₂およびFe粉末(60 mesh)上に水溶液またはDMS溶液より吸着させたときの分子量依存性を調べてみた。図-4および図-5には吸着等温線の平らな部分より求めた飽和吸着量 Γ_s をPVAの重合度に対してプロットしたものである。これによるとAC上の吸着は分子量が増加すると共に減少してゆき、高分子量になると一定の値に近づくことがわかる。逆にTiO₂とFe上の吸着量は分子量と共に増加し、一定の

図-4 吸着量の分子量依存性(I)水溶液

図-5 吸着量の分子量依存性(II) DMS溶液

値に達する。さらに分子量がますます減少するようにもみえるが、実験誤差もあってはっきりしない。このような結果は図から明らかなように吸着温度や溶媒をかえてもかわらない。このように同一のポリマーであっても吸着媒表面の状態が異なる場合は分子量依存性が逆転することは興味ふかい。

以上の結果は従来の多くの実験例を比較検討して予測されていたことを改めて確認したものといえるが、結論的にいえば、一般に平滑で均一な固体表面上への吸着においては、吸着層は分子量が大きいものほど厚みが大きく、そのため吸着量は分子量と共に増加してゆく。十分高分子量となったとき飽和に達するのは、おそらく高分子量のものでは $\langle \nu \rangle$ の相対数が減少し (Simha らの計算でもそのようになっている)、溶液中へ突出した部分の溶解力が優勢となるためであろう。以上は分子の変形がないとしての話であるが、変形のおこる場合はもし表面に完全に垂直に棒状に配向すれば、吸着量は分子量に比例することになり、逆に完全に表面にねて吸着すれば、吸着量は分子量に無関係となるはずである。前者の例としてはポリマーでないが、表面活性剤の自由表面に対する吸着についての Traube の法則がこれに相当する。後者の適当な実例はいまのところ見当らない。

5. 活性炭吸着の異常性について

TiO₂ に関する結果は上に述べたことで一応理解できるが、AC にみられる負の分子量依存性についてはどのように考えるべきであろうか。 $\langle \nu \rangle$ による付着力よりも溶解力がすでに低分子量においても優勢になることも一つの原因にはなるだろうが、それは吸着セグメントと表面の相互作用が弱く、また良溶媒が用いられている場合に期待できると思われ、PVA-水-AC のような組み合わせにはあてはまらない。また前記ポリマーがねて吸着するというのも PVA のように分子内に強固な水素結合が存在しているときには考えにくく、BET 法による表面積測定の結果とも一致しない。結局原因は次の二つのいずれかである可能性が強い。すなわち第一の可能性は、低分子量のポリマーは活性炭の多孔質構造、つまり micro-pore や crack (macro-pore) 中に入ってゆくことができるが、高分子量の大きい分子は入れないため、吸着に利用できる有効表面積が減少しているという考え方である。第二の考え方としては、ポリマー分子が表面上に不規則に付着したとき、吸着分子のすきまには引続いて吸着のおこりにくい dead space が生じるはずであるが、PVA-AC 間のように相互作用が強いときには均一な表面層ペイは不可能であり、この dead space はポリマー

分子が大きくなると急速に増加すると予想されるので、やはり有効表面積が減少し、結果として分子量依存性の逆転がおこるのではないかとと思われる。上記のうちいずれの考え方がより妥当であるかを確かめるため次のようないくつかの実験を行なってみた。

まず第一に吸着速度の測定である。ポリマーの吸着では低分子の場合に比べてより多くの時間を必要とすることは常識的にも予想されるし、事実これまでのデータをもみても十数分から数時間を要している^{4,9,10,12,22}、PVA-

図-6 活性炭への吸着速度

AC の場合も 図-6 に示すように最高 200 時間まで測定を行なったが、吸着は最初は比較的早い、その後はかなりゆっくり進行し、少なくとも 8 時間程度までは吸着量の漸増がみられる。さて一般に吸着は一次反応形式で進行すると考えられるので

$$\ln \frac{\Gamma_s}{\Gamma_s - \Gamma} = kt \quad (4)$$

なる式が成立するはずである。ただし t は時間、 k は速度定数である。そこで種々の条件で得られた吸着速度のデータより $\ln(\Gamma_s/\Gamma_s - \Gamma)$ を計算し、 t に対してプロットすると 図-7 のように、直線関係が得られる。しかしこの直線は (4) 式の要求するように $t=0$ のとき原点を切らない。このことは吸着ははじめ急速に進行する第一段階と 図-7 の直線部分に対応する第二段階とから成ることを示唆している。そこでいま

なる過程を仮定すれば、簡単な速度論的取扱いによって次の速度式をうる。

図-7 (4)式の検討

図-8 吸着速度式と実測値との比較

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_s} = 1 - \frac{m_1 + k_1' + k_2}{m_1 - m_2} e^{m_1 t} + \frac{m_2 + k_1' + k_2}{m_1 - m_2} e^{m_2 t} \quad (5)$$

ただし m_1 と m_2 は下の式で $\sqrt{\quad}$ の前の符号が (+) または (-) となったもので与えられる。

$$m_i = \frac{1}{2} [-(k_1 + k_1' + k_2) \pm \sqrt{(k_1 + k_1' + k_2)^2 - 4k_1 k_2}] \quad (6)$$

(5) 式が一次式 (4) よりも実験値を的確に再現しうることは 図-8 より明らかであろう。

第二に吸着の可逆性について調べてみた。吸着した PVA の水による室温における脱着速度はきわめておそく、吸着は事実上不可逆とみなしてよいほどであった。これは PVA を溶解させるのに通常 80°C 以上に温度を上げることが必要なことからみてむしろ当然かもしれない。第三は吸着量と温度の関係である。従来の測定結果によると温度依存性は正の場合も負の場合もあるが一般に小さいとされている。計算^{2,16)}によっても温度係数は正負いずれをもとりうるものが示される。PVA の場合は 図-9 に示されるように AC 上および TiO₂ 上の吸着は共にかなり大きい正の温度依存性を示し、この傾向はポリマーの分子量に無関係である。さらに次のような温度変化による可逆性を検討する実験も行なってみた。すなわち PVA を初め高温で吸着させ、ついで温度を下げて長時間放置後吸着量を測定した。図-9 の二つの矢印はこの操作を示し、それぞれ最初 90°C または 50°C に温度を上げ、ついで 30°C まで低下させたことを示す。

図-9 吸着量の温度依存性

図から明らかなように高温で吸着した PVA は単に温度を下げることにのみによっては、ほとんど脱着されない。

このように大きな温度依存性と濃度・温度両方に関しての不可逆性は PVA が吸着媒表面上で高度に配向した状態にあるのではないかという疑問を抱かせる。これを確かめるためには吸着した PVA の IR をとってみればよいだろう。活性炭では測定不可能であるので、臭化銀 (AgBr) 上に吸着した PVA について測定してみた。AgBr は KBr と同様簡単にペレットになるので、微量の PVA の吸収をたやすく検出することができる。図-10 は 25°C および 50°C で吸着させた PVA の吸収を示しているが、PVA のいわゆる結晶化バンド²⁴⁾には何らの変化もみられず、結晶化やそれに類似の現象は起こっていないと考えられる。図からも想像されるように、PVA の吸着量は AgBr 上の場合も温度と共に上昇している。

以上にあげた実験事実から PVA の AC 上への吸着は不可逆であって、おそらく低分子量のポリマー分子が AC の macro-pore へ不可逆的に入って行くことが負の分子量依存性の原因と考えた方がより妥当であろう。

6. むすび

ここに紹介した PVA-水-AC の系は最も特異な吸着特性の期待される組み合わせであるが、これを従来の研究の結果と対比させ、さらにいくつかの推測を加えるならば、ポリマーの吸着特性について以下のことが結論されよう。

1. ポリマーの吸着は単分子層吸着であって、吸着分子の形は溶液中と大差ない。
2. 平滑な表面では一般に吸着量は分子量と共に増大するが、多孔性吸着媒では逆になる。
3. 吸着等温線は Langmuir 式でほぼ近似できる。
4. 吸着量の温度係数は正負いずれもとらうるが、その絶対値は一般に小さい。ただし結晶性ポリマーで

図-10 AgBr 上に吸着した PVA の IR 図

表-1 ポリマー吸着の研究例

研 究 者	ポ リ マ ー	溶 媒	吸 着 媒	文 献 番 号
Binford, Gessler	ブチルゴム・PIB	四塩化炭素, <i>n</i> -ヘキサン	カーボンブラック	21
Brooks, Badger	ニトロセルロース	アセトン, メタノール他	デンブリン	25
Claesson	PVAc, PMMA, 合成ゴム ニトロセルロース	アセトン ベンゼン	活性炭	9
Fontana, Thomas	ポリラウリルメタクリレート	ドデカン, デカリン	SiO ₂	20
Frisch, Hellman, Lundberg	PSt	トルエン	カーボンブラック	6
Gilliland, Guttoff	ブチルゴム・PIB	ベンゼン	カーボンブラック	26
Golub	GR-S	ベンゼン	カーボンブラック	27
Hobden, Jellinek	PSt	メチルエチルケトン	木炭	10
Jenckel, Rumbach	PMA, PSt PVC	トルエン, ジオキサン 1,2-ジクロロエタン	アルミニウム粉末 SiO ₂ , ガラスウール	1
Kolthoff, Kahn, Gutmacher	GR-S	ベンゼン, クロロホルム エタノール, <i>n</i> -ヘプタン	カーボンブラック	28, 29
Koral, Ullman, Eirich	PVAc	アセトン, ベンゼン 1,2-ジクロロエタン他	Fe 粉末, Sn 粉末 活性アルミナ	4
Luce, Robertson	PVAc	アセトン, 酢酸エチル他	α -セルロース	23
Nakanishi	PVA	水, ジメチルスルホキシド	活性炭, TiO ₂ , Fe	30
Patat, Schliebener	PVAc, PEG, PVP PVA, PMMA	ブタノン, トルエン ジメチルホルマール他	Cu, Pt, Al 箔 セロファン箔	13
Patat, Estupinan	PSt, PVP	ベンゼン, シクロヘキサン 水, ブタノン, メタノール	セロファン ポリエチレン他	14
Perkel, Ullman	ポリジメチルシロキサン	ベンゼン, ヘプタン 四塩化炭素他	Fe 粉末 ガラス	22
Peterson, Kwei	PVAc	ベンゼン	クロムメッキ板	12

は正の比較的大きい値をとる。

5. 多孔性吸着媒では吸着は不可逆とみなされる。
6. 貧溶媒からの方が一般に吸着量大である。
7. 吸着速度は低分子の場合よりかなり小である。

最後にこれまでに研究された系について表-1にまとめておく。これらの研究のほとんどすべては、著者自身の研究をも含めて、必らずしも色材などにおける工業的技術的な問題から出発したものではない。しかしポリマーと粉末または粒状の固体表面との相互作用を問題にしているものであるから、プラスチック塗料などの色材の利用において直面する問題と密接な関連があるに違いない。これらの点で何らかの参考になれば幸いである。

付記 本稿で引用した著者自身の研究の主要部分は、著者が京都大学工学部工業化学教室において、田村幹雄教授、倉田道夫助教授の御指導の下に行なったものであることを記して感謝の意を表したいと思います。

文 献

- 1) E. Jenckel, B. Rumbach, *Z. Elektrochem.* 55, 612 (1951).
- 2) R. Simha, H. L. Frisch, F. R. Eirich, *J. Phys.*

Chem. 57, 584 (1953).

- 3) H. L. Frisch, R. Simha, *Ibid.* 58, 507 (1954).
- 4) J. Koral, R. Ullman, F. R. Eirich, *Ibid.* 62, 541 (1958).
- 5) S. J. Yeh, H. L. Frisch, *J. Polymer Sci.* 27, 149 (1958).
- 6) H. L. Frisch, M. Y. Hellman, J. L. Lundberg, *Ibid.* 38, 441 (1959).
- 7) H. L. Frisch, S. Al-Madfai, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 3561 (1958).
- 8) H. L. Frisch, F. H. Stillinger, *J. Phys. Chem.* 66, 823 (1962).
- 9) S. Claesson, *Disc. Faraday Soc.* No. 7, 321 (1949).
- 10) J. F. Hobden, H. H. G. Jellinek, *J. Polymer Sci.* 11, 365 (1953).
- 11) K. Nakanishi, M. Kurata, *Bull. Chem. Soc. Japan* 33, 152 (1960).
- 12) C. Peterson, T. K. Kwei, *J. Phys. Chem.* 65, 1330 (1961).
- 13) F. Patat, C. Schliebener, *Makromole. Chem.* 44, 643 (1961).
- 14) F. Patat, L. Estupinan, *Ibid.* 49, 182 (1961).
- 15) F. Patat, E. Killmann, C. Schliebener, *Ibid.* 49, 200 (1961).
- 16) E. R. Gilli and, E. B. Guttoff, *J. Phys. Chem.* 64,

- 407 (1960).
 17) 松尾, 高分子化学, 16, 603 (1959).
 18) O. E. Öhrn, *J. Polymer Sci.* 17, 137 (1955).
 19) C. A. F. Tuijnman, J. J. Hermans, *Ibid.* 25, 385 (1957).
 20) B. J. Fontana, J. R. Thomas, *J. Phys. Chem.* 65, 480 (1961).
 21) J. S. Binford, Jr., A. M. Gessler, *Ibid.* 63, 1376 (1959).
 22) R. Perkel, R. Ullman, *J. Polymer Sci.* 54, 127 (1961).
 23) J. E. Luce, A. A. Robertson, *Ibid.* 51, 317 (1961).
 24) 田所, 高分子実験学講座第2巻「高分子の固体構造」赤外線吸収, 198 頁, 共立出版, (1958).
 25) M. C. Brooks, R. M. Badger, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4384 (1950).
 26) E. R. Gilliland, E. B. Gutoff, *J. Appl. Polymer Sci.* 3, 26 (1960).
 27) M. A. Golub, *J. Polymer Sci.* 11, 583 (1953).
 28) I. M. Kolthoff, A. Kahn, *J. Phys. Colloid Chem.* 54, 251 (1950).
 29) I. M. Kolthoff, R. G. Gutmacher, *J. Phys. Chem.* 56, 740 (1952).
 30) K. Nakanishi, *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan* 5, 52 (1962).

寄 贈 雑 誌

(1 月 15 日～2 月 11 日)

雑 誌 名	巻 (年)	号	発 行 所	雑 誌 名	巻 (年)	号	発 行 所
油 化 学	12	1	日 本 油 化 学 協 会	木 材 工 業	18	2	日 本 木 材 加 工 技 術 協 会
塗 料 工 業	1963	2	塗 料 報 知 新 聞 社	合 成 樹 脂	9	1	日 本 合 成 樹 脂 技 術 協 会
防 蝕 技 術	11, 12	12, 1	日 本 学 術 振 興 会	化 学 工 業 資 料	30	6	東 京 工 業 試 験 所 柴 光 会
塗 料	1963	46	日 本 ペ イ ン ト 株 式 会 社	東 京 工 業 試 験 所 報 告	57	12	東 京 工 業 試 験 所
プ ラ ス チ ッ ク ス	14	2	工 業 調 査 会	金 属 表 面 技 術	14	1	金 属 表 面 技 術 協 会
染 料 と 薬 品	8	1	化 成 品 工 業 協 会	日 本 の 科 学 と 技 術	4	1	日 本 科 学 技 術 振 興 財 団
印 刷 学 会	46	1	印 刷 学 会 出 版 部	ラ バ ー ダ イ ジ エ ス ト	15	2	ラ バ ー ダ イ ジ エ ス ト 社
塗 装 技 術	2	1	理 工 出 版 社	鉄 道 技 術 研 究 資 料	20	1	鉄 道 技 術 研 究 所
日 本 漆 工	1962	143	日 本 漆 工 協 会				

外 国 寄 贈 雑 誌

(1 月 15 日～2 月 11 日)

雑 誌 名	巻 (年)	号	発 行 所	雑 誌 名	巻 (年)	号	発 行 所
Review of current	1962	244 245	Chorley & pickersgill Ltd., London	Double Liasion	1962	87	1' Association Fran- caise des Techniciens des peintures, Vernis- et Encres d'Imprim- erie
Verfkroniek	1962	11	Officieel orgaan van de Vereniging van Vernis-en Verffabri- kanten in Nederland	化 学 通 報	1962	12	化学通報編集委員会 (北京)
Schweizer archiv	1962	11 12	Association suisse pour l'essai des ma- teriaux l' de Associa- tion suisse des che- mistes l' de industrie des Vernis et Couleurs	Physis and chemistry section A	66 A	6	National Bureau of standards
American paint journal	47	25~ 29	Published weekly by the american paint journal Co.,	mathematics and ma- thematical Physis section B	66 B	4	National Bureau of standards
IGT-Niews	1962	10	Uitgave stichting in- stituut voor gratische technick T. N. O.	Officeel Digest	34	455	Federation of socie- ties for paint techn- ology
				ЛАКОКРАСОИНЫЕ МАТЕРИАЛЫ			