(昭和50年1月20日受理)

ポリマーのふく射率

山形大学工学部 藤倉嘉昭・鈴木孝制
松本昌一

POLYMER EMISSIVITY

By Yoshiaki Fujikura, Takanori Suzuki and Masakazu Matumoto

(Faculty of Engineering, Yamagata University, Yonezawa City, Yamagata Prefecture, Japan)

The emissivity of polymers shows a remarkable change according to the variation of the repeating units. Since it is impossible to measure the monochromatic emissive power of polymers, the emissive phenomenon is investigated in terms of the infrared spectra of atomic vibrations as well as the distribution of blackbody emissive power.

The atomic vibrations contributing to polymer emission are assigned from the infrared absorption spectra. The atomic vibrations around the wave length $\lambda_{\max}$ yielding the maximum emissive power for blackbody emission contribute very effectively to the emissivity of polymers. On the other hand, such vibrations as stretchings of $X-H$, $C\equiv X$ and $C=X$ in short wave lengths as well as torsional, rotational and lattice vibration in long wave lengths are rather ineffective.

In general, emissivity is small if the molecules are composed of only C and H atoms and further their symmetry is excellent, whereas if they are composed of various different atoms or they have hydrogen bonding, their emissivity becomes large. Emissivity approaches to unity with the increase in the volume of polymers (i.e. with the increase in thickness of polymer films).

(Received January 20, 1975)

1. 緒 言

最近ようやく、ポリマーの熱ふく射特性について、実用上の重要性が各方面で認識されつつある。

ふく射の問題は、黒体ふく射の分光分布に関する限り、Planckの法則¹⁾によって完全に解決され、原理的には疑問の余地がないが、理想黒体から一歩進んで一般物質の熱ふく射に眼を転じると、その放射スペクトルを正確に議論した研究はほとんどなく、最近 du Pont の Gay が Polyimide の温度変化に対するふく射率の議論において、その放射スペクトルの一部を発表しているに過ぎない^{2),7)}。

従来著者らは、ポリマーのふく射率を、その垂直ふく射エネルギーと標準板(近似黒体)あるいはふく射率既知の物質のふく射エネルギーとを比較して、試料の厚さ(δ)増加に対するふく射率(ϵ)の増加特性を研究してきた⁸⁾。

ポリマーの熱ふく射を決定する要因は、放射体の分子

構造^{3),6)}、温度⁸⁾、表面性状⁴⁾、体積⁷⁾(同じ体積でも球と平面ではふく射効果が異なるので、ここでは平面での放射表面積 $\times$ 厚さ)、物質の状態⁸⁾、吸湿性など種々挙げることができる。なかでも放射体の温度、体積が一定ならば、ポリマーの化学構造(一次構造)がふく射エネルギーの大小を決定する最も重要な因子⁹⁾であり、これに対して、conformation, tacticity, crystallinity の変化⁸⁾などの熱ふく射に与える影響は小さく二次的なものであると考えられる。

2. ポリマーのふく射率

著者らが測定したポリマーのふく射率(ϵ)と試料厚さ(δ)の関係を化学構造の面から各グループ毎に整理すると議論しやすい。

図1は脂肪族ポリマーのポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリブテン-1(PB-1)と $C=C$ を持っている1,4-シスポリブタジエン(PBD)の ϵ - δ 曲線であり、さらにベンゼン環を持っているポリスチレン

Fig. 1 Emissivity of aliphatic polyhydrocarbons and polystyrene. The cross point on the ordinate corresponds to the emissivity of aluminium foil used as base.

(PS)の $\epsilon-\delta$ 曲線も一緒に図示している。

図2にはハロゲン化ポリマーの $\epsilon-\delta$ 曲線を示している。これらの $\epsilon-\delta$ 曲線は、比較的接近しているため塩化物ポリマーと弗化物ポリマーを別に図示しており、塩化物ポリマーとしてポリ塩化ビニル(PVC)とPVC(20%)とポリ塩化ビニリデン(80%)の共重合体(PVDC*)を示しており、弗化物ポリマーとしてポリ四弗化エチレン(PTFE)、ポリ弗化ビニル(PVF)、ポリ弗化ビニリデン(PVDF)の $\epsilon-\delta$ 曲線を示している。

図3にはポリエーテルとポリエステル $\epsilon-\delta$ 曲線を示

Fig. 3 Emissivity of polyethers and polyesters. The cross point on the ordinate corresponds to the emissivity of aluminium foil used as base.

している。ポリエーテルとしてはポリプロピレンオキシド(PPO)とポリエチレンオキシド(PEO)を示しており、ポリエステルとしてはポリカーボネート(PC)とポリエチレンテレフタレート(PET)を示している。

図4には窒素原子を含むポリマーと水素結合を形成するポリマーの $\epsilon-\delta$ 曲線を示している。それらのポリマーはポリアクリロニトリル(PAN)、ナイロン12(N-12)、ナイロン6(N-6)とセロハン(CELL)やポリビニルアルコール(PVA)である。これらポリマーの厚さ20 μ , 100 μ , 170 μ でのふく射率を略記号、化学構造単位とともに表1に示している。

(A)

(B)

Fig. 2 Emissivity of halogenated polyhydrocarbons. The cross point on the ordinate corresponds to the emissivity of aluminium foil used as base.

PVDC*: Copolymer of polyvinylidene chloride (80%) and polyvinyl chloride (20%).

Polymer	Symbol	Repeat unit omitted hydrogen atom from the C-H bond except cellophane	Emissivity of polymer film in the respective thickness		
			20 (μ)	100 (μ)	170 (μ)
Polyethylene	PE	-C-G-	0.13	0.30	0.37
Polypropylene	PP	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{C} \end{array}$	0.16	0.39	0.48
Polybutene-1	PB-1	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	0.17	0.40	0.49
Polystyrene	PS	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0.24	0.54	0.62
1,4-cis polybutadiene	PBD	-C=C-C-C-	0.27	0.57	0.66
Polyvinyl chloride	PVC	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	0.38	0.68	0.73
Copolymer of PVDC (80 %) and PVC (20 %)	PVDC*	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array} + \begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	0.50	0.70	0.74
Polytetrafluoroethylene	PTFE	$\begin{array}{c} \text{F} \text{ F} \\ \text{ } \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \text{ } \\ \text{F} \text{ F} \end{array}$	0.39	0.63	0.68
Polyvinyl fluoride	PVF	-C-C-F-	0.49	0.70	0.73
Polyvinylidene fluoride	PVDF	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{F} \end{array}$	0.55	0.74	0.76
Polypropylene oxide	PP'O	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \\ \text{C} \end{array}$	0.31	0.58	0.63
Polyethylene oxide	PE'O	-C-C-O-	0.36	0.61	0.65
Polycarbonate	PC	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{D}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	0.49	0.72	0.77
Polyethylene terephthalate	PET	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}- \end{array}$	0.53	0.76	0.79
Polyacrylonitrile	PAN	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	0.32	0.61	0.70
Nylon 12	N-12	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	0.44	0.66	0.72
Nylon 6	N-6	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	0.48	0.75	0.79
Cellophane	CELL	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \text{ OH} \\ \text{ } \\ \text{H} \text{ OH} \\ \text{ } \\ \text{H} \text{ OH} \end{array}$	0.76	0.86	0.88
Polyvinyl alcohol	PVA	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{OH} \end{array}$	0.81	0.92	0.92

各絶対温度で示す全黒体ふく射エネルギーの5%と10%を長短両波長側より求めて、縦軸に絶対温度、横軸に黒体ふく射能の分光波長をとって示すと図6のようにな

Fig. 4 Emissivity of polymers containing nitrogen and forming hydrogen bond. The cross point on the ordinate corresponds to the emissivity of aluminium foil used as base.

Fig. 5 Planck's spectrum distribution of blackbody emissive power. Emissive power in both regions of short and long wave lengths rapidly decreases from the maximum. As temperatures become high, emissive power rapidly increase in the short wave length region but there is little increase in the long wave one. Wave length region (85%) between a and b cut by 5% from the short wave length and by 10% from the long one.

る。この図は①と④の曲線で示している波長間に黒体ふく射エネルギーの90%, 同じく②と③の曲線間に80%が残る波長領域を示している。③と④の曲線の波長差は1μ程度で小さいけれど、①と②の曲線間では5~9μの大きな差であり、低温になるにつれて、その差が大きくなる傾向を示している。

Fig. 6 $T-\lambda$ curves cut by 5% or 10% from both sides of short and long wave lengths for total blackbody emissive power in Fig. 5. A large percentage of emissive power is observed to concentrate in the limited region around λ_{max} at high temperatures of blackbody. Stretching vibration in $X-H$, $C \equiv X$ and $C=X$ has no effect on the thermal radiation at low temperatures (cf. Fig. 7).

また高温になるにつれて、短波長側での黒体ふく射能は非常に増大するのに対して、長波長側では増加が少ないことを考慮し、ここでは短波長側より5%, 長波長側より10%カットして、残り85%を占める②と④の曲線間の波長範囲で、ポリマーの熱ふく射の議論を進めることにする。その波長範囲は600°Kで3.1~15.1μと狭く、300°Kでは6.2~29.8μとなる。

図5のa, bはこの85%を占める波長位置を各温度の黒体ふく射能分布曲線に対して示したものである。

この領域の内外における高分子物質の赤外活性な熱振動の帰属が次の問題である。

理論と実測によって得られた、卑近なポリマーの赤外と遠赤外吸収の帰属を図7に示す。赤外部はBillmeyerの著書¹⁶⁾より引用し、遠赤外部はHummelの著書¹⁷⁾の随処から抜粋して図示したものである。

さらに問題になるのは、このように帰属された吸収帯の強度¹¹⁾である。

吸収強度は吸収率で示すことができる。実験に使用した各種ポリマーフィルム(一部液体も含む)の厚さ20μでの単色吸収率とその吸収に対応するとみなせる結合原子の熱振動の帰属の概略を図8の(A), (B)に示している。この吸収率は、著者らのIR測定の一部とHummelらの文献による。前記のように、300°Kの黒体ふく射エネルギーの5%を短波長側、10%を長波長側よりカットした波長範囲を図7, 8の上部に図示している。

Fig. 8 Schematic representations of absorptivities of polymers. The upper lines of respective polymers show that the absorptivity is unity. Symbols in figures
M: mono, P: para, R: benzen ring, S: skeleton, E: ether linkage,
δ: in-plane, γ: out-of-plane, r: rocking, b: bending, t: torsional,
d: deformation, g: group.

PVDC*: Copolymer of polyvinylidene chloride (80%) and polyvinyl chloride (20%).

称性を低下し、その結果低波数領域に弱い赤外活性な振動モードが多く現われてふく射を大きくしているが側鎖長の差は明確に現われない。PBDの熱ふく射はC=C伸縮振動自身の寄与ではなく、この二重結合の存在が他の熱振動に対して影響を与え、種々の振動が複雑にカップリングする結果IRの吸収をブロードにする。この吸収に関与した熱振動がそのままふく射に寄与する¹⁰⁾ものと推定できる。

熱ふく射に寄与する主な熱振動は730~675 cm⁻¹でのシス型置換基をもつ二重結合のCH面外変角振動と1,000 cm⁻¹付近のC-C伸縮振動、1,405 cm⁻¹付近のCH面内変角振動、1,470 cm⁻¹付近のCH₂はさみ振動、553 cm⁻¹付近のC-C-Cベンディングによるものである。

極性が弱く¹⁸⁾側鎖にベンゼン環を有するPSは環自身と環以外の振動はあまり乱されず振動モード間のカップリングは弱い。その結果熱振動モードは多数存在するけれどもその吸収は鋭く、ふく射の積分エネルギーはあまり大きくならない。

熱ふく射に寄与する主な熱振動は1,000~1,200 cm⁻¹のモノ置換ベンゼン環のCH面内振動、C-C伸縮振動、ベンゼン環の変形振動と5個のCH面外振動、環の椅子形や舟形の変形振動のほかCH₂面内はさみ振動など弱いけれども多数存在する。

ハロゲン化物ポリマーの熱ふく射は図2に示しているように比較的大きい値を示している。有機基にハロゲンが結合すると電気的に極めて陰性強いことが知られており¹⁹⁾、特にF原子の場合にその効果が著しい。

まず(A)図の塩化物ポリマーでは試料フィルム薄い範囲でPVDC*のふく射率がPVCより0.1程度高い値を示している以外はほぼ似た傾向を示している。

これらのポリマーは、Cl原子の結合によって分子の非対称性が増加し、熱

ふく射によく寄与する赤外活性な振動モードがブロードになる。

ふく射に寄与する主な熱振動はC-C伸縮, CH変角あるいは $800\sim 600\text{ cm}^{-1}$ でのC-Cl伸縮振動であり, PVDC*では $800\sim 530\text{ cm}^{-1}$ のC-Cl₂の対称, 逆対称伸縮振動も加わる。

(B)図に示している弗化物ポリマーの熱ふく射は $1,000\sim 1,400\text{ cm}^{-1}$ でのC-F伸縮振動が良く効いており, そのほかC-C, C-F伸縮振動のカップリングやCH基の変角振動などである。

大きな双極子モーメントをもっているPVDFは高い $\epsilon-\delta$ 曲線を示しているのに対して, 無極性のPTFEは分子の対称性が良いために結合振動が少なく, IRの強い吸収帯も最大黒体ふく射能を示す波数位置よりずれている。PVFの $\epsilon-\delta$ 曲線はPVDFとPTFEのほぼ中間値を示している。

ポリエーテルとポリエステルのはふく射は, 図3に示しているように, 1分子中に占める陰性のOの割合が多いものほど大きい。

側鎖にメチル基を持っているPPOのIR吸収は, PEOに比較してより帯状を示しているけれども, 吸収強度がかなり弱いことから $\epsilon_{\text{PEO}} > \epsilon_{\text{PPO}}$ が理解できる。

ポリエーテルのC-OとC-C結合の強さはあまり変わらないが, 振動に伴って起こる双極子モーメントの変化はC-O結合が大きい。その結果, $1,200\sim 1,040\text{ cm}^{-1}$ で強いC-O-C伸縮振動による熱ふく射が期待できる。

このほか, C-OとC-C伸縮, CH₂の縦, 横ゆれやひねり振動などをあげることができ, PPOではさらに $1,410\text{ cm}^{-1}$ 付近にCH₂の対称, 逆対称面内振動も効いているものと考えられる。

ポリエステルの熱ふく射はベンゼン環の寄与もあって, ポリエーテルのはふく射率より $\delta=50\mu$ 付近で $0.18\sim 0.19$ も大きい値を示している。

PETは熱ふく射を大きくするOの割合がPC分子に比較して大きいのにに対して, 熱ふく射をあまり増大しないベンゼン環はPETよりPC分子を占める割合が大きいことなどから $\epsilon_{\text{PET}} > \epsilon_{\text{PC}}$ を示すものと考えられる。

ポリエステルの熱ふく射に寄与する主な熱振動は, P-置換フェニル基にもとづく多くの熱振動が方々の波数域に起こる。

PCでは $1,000\sim 1,300\text{ cm}^{-1}$ の領域でC-Oの広くて強い伸縮振動があり, これがC-C伸縮振動と芳香核CH面内変角振動などと結合する。さらに $700\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 間の芳香核CH面外振動や 555 cm^{-1} 付近のバラに結合したベンゼン環の面外曲げ振動と 400 cm^{-1} 付近の -O-C(=O)-

グループの変形振動などがふく射に効果を示すものと考えられる。

PETでは $1,300\sim 1,250\text{ cm}^{-1}$ でのC-O-C逆対称伸縮, $1,180\sim 1,100\text{ cm}^{-1}$ での対称伸縮振動や $1,000\text{ cm}^{-1}$ 以下の低波数域ではC=Oの面外振動やCCOとCCCの面内振動などが熱ふく射に寄与するものと推定できる。

図4に示している窒素原子を含むポリマーと水素結合を形成するポリマーの $\epsilon-\delta$ 曲線より, 一般的に次のようなことを認めることができる。

水素結合を形成するポリマーや分子中にOH基をより多く持っているポリマーの熱ふく射は特に大きい⁽²¹⁾。水素結合によって原子間距離が増大するため, 熱振動による双極子モーメントの変化が大きくなり吸収強度(ふく射強度)を増加すると同時に種々の結合力が発生し, 熱振動の波数がブロードに分布するものと推定できる。このことはCELLのように複数な分子構造を示すものにも言い得る。

N-12の熱ふく射がN-6より小さいことからN- ∞ になればPEの小さい熱ふく射に漸近するものと推定できる。

高波数に帰属できるPANのC $\equiv$ N伸縮振動自身の熱ふく射への寄与は無視できるほど小さいが, 他の熱振動に影響を与えPEよりはるかにブロードな吸収が現われ熱ふく射を大きくしている。

平均吸収係数の大きいPVAやCELLでは, 20μ 程度の薄い試料でも $\epsilon=0.8$ にも達し, $\epsilon-\delta$ 曲線の立ち上がり急である。

これらポリマーの熱ふく射に寄与する主な熱振動を検討すると, 大きい双極子モーメント(3.60D)を示すC $\equiv$ Nを持つPAN⁽²⁰⁾では, $1,420\sim 910\text{ cm}^{-1}$ の範囲でCH変角振動やCH₂のはさみ, 横ゆれ振動と 555 cm^{-1} 付近のCCNの面内振動などであると推定できる。

N-6やN-12ではNH, CH, C=O伸縮振動などによる熱ふく射は 300°K の黒体ふく射エネルギーの85%内に入らないほど小さいから無視できるのでNH変角振動, CN, CC伸縮振動やそれらの結合振動, CH₂変角や横ゆれ振動, NHとCOの面外変角振動などのほか水素結合の影響とみられる $1,720\sim 1,000\text{ cm}^{-1}$ と 830 cm^{-1} 以下の低波数域でみられるブロードな強い熱振動が寄与するものと推定できる。

グルコピラノース環を形成して極性高分子であるCELLでは $1,500\sim 1,250\text{ cm}^{-1}$ でのCH変角振動, OH面内変角振動と $1,136\text{ cm}^{-1}$ 付近のCOC, CO伸縮振動さらに $830\sim 200\text{ cm}^{-1}$ でのOHグループの変角振動とグルコース体のエーテル結合の変角振動が強くカップルして起こる熱

振動などである。

PVAでは $1,500\sim 1,300\text{ cm}^{-1}$ でのCH, OH変角振動, $1,080\text{ cm}^{-1}$ 付近のCO伸縮振動, 650 cm^{-1} 付近のブロードな強いOH面外変角振動,さらに水素結合による種々にカップルした強い熱振動などが大きい熱ふく射を発生させるものと推定できる²¹⁾。

いずれにしても $\epsilon-\delta$ 曲線の高いポリマーは、水素結合や複雑な分子構造をしており、IRでは試料フィルムが非常に薄い場合でも $1,666(6\mu)\sim 333\text{ cm}^{-1}(30\mu)$ の範囲で強いブロードな吸収を示すため、熱ふく射に寄与する熱振動の正確なる解明は困難である。

4. 総 括

ポリマーの熱ふく射を問題にするときの温度は、特殊な場合を除き、ほぼ 500°C 以下で考えれば充分である。

この温度範囲で熱ふく射に寄与する熱振動は原子振動であり、その結果、異なる化学構造単位の多いポリマーでは、その熱ふく射も種々の変った挙動を示す。

現段階で、ポリマーの熱ふく射について、具体的に言い得ることは次のような事項である。

- 1) 一般に分子がC, H原子のみより成立っているポリマーのふく射率は小さい。
- 2) 分子の対称性の良いものほど熱ふく射は小さい。
- 3) ベンゼン環の存在は、熱ふく射増加にある程度寄与するが顕著なものではない。
- 4) 分子内あるいは分子間水素結合をもつポリマーの熱ふく射は顕著に高い。
- 5) 構造単位が多く、異種原子より成立ち、赤外活性な振動モードが多く、原子変位による双極子モーメントの変化 $(d\mu/dq)^2$ が大きいほど熱ふく射は大きい。
- 6) 絶対温度 300°K 程度のポリマーの熱ふく射は、主に $6(1,666\text{ cm}^{-1})\sim 30\mu(333\text{ cm}^{-1})$ の範囲の熱振動であり、なかでも最大黒体ふく射能を示す波長 $9.67\mu^{15)}(1,034\text{ cm}^{-1})$ 付近の熱振動が最も効果がある。

文 献

- 1) R. Siegel, J.R. Howell; "Thermal Radiation Heat

Transfer", McGraw-Hill Book Company, N.Y., P19 (1972)

- 2) F.P. Gay; *J. Polymer Sci.: Polymer Physics Edition*, **11**, 2227 (1973)
- 3) 宮阪芳喜, 藤倉嘉昭; 織学誌, **22**, 67 (1966)
- 4) 藤倉嘉昭; 織学誌, **30**, T-69 (1974)
- 5) 藤倉嘉昭, 石川欣造; 織学誌, **24**, 499 (1968)
- 6) 藤倉嘉昭, 石川欣造; 織学誌, **24**, 505 (1968)
- 7) 藤倉嘉昭, 宮阪芳喜; 織学誌, **22**, 71 (1966)
- 8) 藤倉嘉昭; 織学誌, **30**, T-326 (1974)
- 9) 藤倉嘉昭, 石川欣造; 織学誌, **24**, 453 (1968)
- 10) 和田八三久; 「応用物理」, 朝倉書店, p.130 (1971)
- 11) 高分子学会編; 「高分子材料の工学的性質(II)」, p.446 (1968)
- 12) M. ten Bosch, (高橋安人訳); 「工業伝熱論」, コロナ社, p.32 (1942)
- 13) 近畿化学工業会編; 「赤外吸収スペクトル」, 朝倉書店, p.4, p.10 (1964)
- 14) 甲藤好郎; 「伝熱概論」, 養賢堂, p.338 (1968)
- 15) 野上茂吉郎, 「熱ふく射から量子力学まで」, 小山書店, p.19 (1958)
- 16) F.W. Billmeyer, Jr.; "Textbook of Polymer Science", Toppan Printing Company, P108 (1971)
- 17) D.O. Hummel; "Infrared Spectra of Polymers in the Medium and Long Wavelength Regions", Interscience Pub., N.Y., (1966)
- 18) 日本物理学会編; 「高分子の物理」, 朝倉書店, p.256 (1963)
- 19) 堀口 博; 「赤外吸収光図説総覧」, 三共出版, p.47 (1973)
- 20) C.P. Smyth; *J. Chem. Phys.*, **4**, 209 (1937)
- 21) 藤倉嘉昭; 織学誌, **27**, 211 (1971)
- 22) 宮阪芳喜, 藤倉嘉昭; 織学誌, **22**, 7 (1966)
- 23) 中西香爾; 「赤外吸収スペクトル」, 南江堂, p.23 (1965)
- 24) 水島三一郎, 島内武彦; 「赤外吸収とラマン効果」, 共立全書, (1965)
- 25) L.J. Bellamy; "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Methuen, London, (1964)
- 26) Bacon Ke; "Newer Methods of Polymer Characterization", Interscience Pub., N.Y., P33 (1964)
- 27) Lloyd N. Ferguson, (大木道則他訳); 「構造有機化学」, 東京化学同人, (1965)