赤外分光分析の基礎と応用事例

浦 部 匡 史

The Basics of Infrared Spectroscopy and Its Recent Applications

Masashi URABE (Industrial Technology Center of Okayama Prefecture, 5301 Haga, Kita-ku, Okayama 701-1296, Japan) masashi_urabe@pref.okayama.lg.jp

Infrared spectroscopy (IR) is a useful tool to identify unknown substances. In addition, it is easy to handle even for beginners of chemical analysis. In this review, the basics of several recent applications of IR such as photoacoustic spectroscopy (PAS), micro-ATR imaging and AFM-IR are introduced.

(Received on September 13, 2017)

Key Words : Mid-Infrared Spectroscopy, FT-IR, ATR, Micro-ATR-Imaging, PAS, AFM-IR

1. は じ め に

赤外分光分析 (infrared spectroscopy : IR) は、対象物について赤外光領域における波長毎の吸収挙動等の違いを分光器を用いて調べる分析手法である。現在の赤外分光器の多くはフーリエ変換 (fourier transform) 方式であるため、通称FT-IRとも呼ばれる。FT-IR装置の原理については成書^{1,2)}に委ねる。

赤外分光分析は、有機物に関する情報を多く与えるため、異物分析などのトラブル対応から製品開発における材料・組成分析まで幅広く用いられている。また、各種分析手法の中でも、前処理・測定が容易かつ迅速な場合が多いため、分析初心者が取組み易い手法でもある。本稿ではゴム分析初心者を対象とし、中赤外領域での分析について、前半で基礎的な解説を行い、後半で近年のトピックについて紹介を行う。

2. 赤外吸収スペクトル

有機物の赤外分光分析では、赤外光を波長ではなく、1 cmの間にある波の数で表す波数 (wavenumber) 単位で扱う場合が多い。波数と波長の関係は波数 (cm^{-1}) = $10,000/\text{波長}(\mu\text{m})$ の関係にある。

赤外分光分析においては、 $4,000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ の波数を中心とした中赤外の波数域がよく利用される³⁾。横軸に波数を取り、縦軸に物質透過後の各波数での吸収の度合いを表したものが、赤外透過吸収スペクトルである。Figure 1に液状パラフィン (飽和炭化水素油) の赤外吸収スペクトル例を示す。

横軸の波数は左から右に小さい値で表記する。吸収の度合いは、透過率 T (transmittance)、もしくは吸光度 A (absorbance) として縦軸に示される。ある波数での物質透過前の赤外光強度を I_0 、物質透過後の赤外光強度を I すると、透過率 T および吸光度 A は、それぞれ次の式 (1)、式 (2) で表される。なお、透過率は通常百分率で示す。

$$T = I/I_0 \quad (1)$$

$$A = -\log_{10} T \quad (2)$$

浦部 匡史：岡山県工業技術センター 研究開発部 高分子グループ (〒701-1296 岡山県岡山市北区芳賀5301) 研究員。博士 (工学)。平成15年、京都大学大学院工学研究科分子工学専攻博士後期課程修了。平成18年、岡山県工業技術センター 入所。現在に至る。専門は、高分子複合材料。

Figure 1 IR spectrum of liquid paraffin as a plot of (a) transmittance vs. wavenumber and (b) absorbance vs. wavenumber.

3. 透過率と吸光度

透過率 T は、試料による吸収の飽和や不足など、測定が適切な検出感度範囲で行われているかを直観的に判断しやすい。ただし、透過率 T は試料厚さ・濃度とは比例しない点には注意を要する。例えば、ある波数で透過率が0.1になるフィルムを1, 2, 3枚と重ねた場合、透過率は0.1, 0.01, 0.001と指数的に減少する。一方、吸光度 A はそれぞれ1, 2, 3となり、枚数（試料厚さ）と比例する。

吸光度 A は吸光係数 a と透過厚さ b と濃度 c との比例関係にある Lambert-Beer の法則（式 (3)）に従うため、物質の組成比等を調べるなど、定量的な扱いを行う場合は吸光度の利用が適切である。

$$A = abc \quad (3)$$

定量分析については、JIS規格にもSBRのマイクロ構造の分析例⁴⁾がある。混合物のスペクトルは各成分のスペクトルに各分率を乗じた和になるため、組成既知の試料について、吸光度によるピークの高さもしくは面積から検量線を作成すると良い。また、差スペクトルを取得することで、未知の混合物についての情報を取得可能となるほか、ケモメトリックスを利用した解析⁵⁻⁷⁾も有用となる場合がある。

4. 特性吸収帯と指紋領域

赤外吸収スペクトルの具体例として、Figure 2にエチレンプロピレンゴム (EPDM)、ポリスチレン (PS)、スチレンブタジエンゴム (SBR) の測定例を示す。

Figure 1, Figure 2の物質の構成元素は全てCとHのみであり、スペクトルの違いは分子構造に由来するものであ

Figure 2 IR spectrum of (a) EPDM, (b) PS and (c) SBR

る（詳細は成書¹⁻²⁾に委ねるが、中赤外領域の赤外光は分子振動と同程度のエネルギーのため、双極子モーメントが変化するような分子振動が赤外光と相互作用して吸収現象を起こすことによる）。例えば、分子構造の近い液状パラフィン (Figure 1) と EPDM (Figure 2a) の吸収スペクトルは似ていることが分かる。同じ官能基を持つ PS (Figure 2b) と SBR (Figure 2c) にも類似の位置の吸収ピークがあることが分かる。このように分子構造・官能基に由来する吸収は類似の波数領域に現れる。

1,500 cm^{-1} 以上の高波数領域には O-H, N-H, C-H, $\text{C} \equiv \text{N}$, $\text{C}=\text{O}$ などの特定の官能基に由来する特性吸収帯と呼ばれる吸収が多く存在する。例えば、全てに観測される 2,900 cm^{-1} 付近のピークは C-H 由来の吸収に帰属される。なお、吸収の大きさは様々に異なる。例えば 2,240 cm^{-1} 付近に現れる $\text{C} \equiv \text{N}$ の吸収は小さい場合が多く、初心者は見逃し易いため注意したい。

赤外吸収スペクトルの吸収ピークがどの特性吸収帯に帰属するかを調べることで、試料の有する官能基が推定される。物質の性質は官能基に大きく依存するため、試料特性についてある程度の推定も可能となる。特性吸収帯への帰属については専門書等⁸⁾が参考となる。その他、酸化に伴って生じるカルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$)、水酸基 ($-\text{OH}$) の分析等にもよく利用される。ただし、劣化初期など濃度が低い

場合にはX線光電子分光法 (XPS) 等の別の分析手法が適する場合もある。

次に $1,500\text{ cm}^{-1}$ 以下の領域は指紋領域とも呼ばれ、官能基由来の吸収と分子構造由来の吸収が複雑に現れるため、帰属が難しくなる領域である。この指紋領域内にもPSやSBRなどの芳香環に由来する 700 cm^{-1} と 750 cm^{-1} 付近のピークなどのほか、Si-O、C-O、など官能基由来の特徴的な吸収は多く出現する。どの分子構造由来の吸収がどの領域に出現するかは、専門書等⁸⁾が参考となるが、実際の解析においては教科書的な帰属には限界があるため、各原材料や類似物、比較対象物の測定結果等を併用して解析を行うことが適切である。

5. ゴムや有機化合物の赤外吸収スペクトルの例

ゴムの赤外吸収スペクトルのピークの帰属については、JISK6230やISO4650に各種ゴムの赤外吸収スペクトルの実例とピーク帰属例の記載があるため、非常に参考になる。JIS K6230については日本工業標準調査会のWEBサイト⁹⁾で無料閲覧が可能である (JISK6230の附属書表A.1.2塩素化ポリエチレン (CM) の項の波数の帰属、 $600\sim 700\text{ cm}^{-1}$ はC-Cl、 720 cm^{-1} は-(CH)-と思われる)。

その他の有機化合物のスペクトルについては、国立研究開発法人産業技術総合研究所の「有機化合物のスペクトルデータベースシステム (SDBS)¹⁰⁾」に多く事例が掲載されている。波数からの化合物検索も可能であるほか、類似構造物質を検索することでピークの帰属推定にも利用可能である。

6. 透 過 法

赤外分光分析の測定について、基礎的な透過法から述べる。透過法は、光源と分光器の間に試料を適切に設置し、ブランクとの比較測定をする手法である。ただし、透過光は前述のとおり、試料厚さや濃度により指数的に減少するため、透過法では試料作製が問題となる場合が多い。

透過法の試料作製は、薄い試料を作製する手法と、測定波数領域に赤外光吸収の少ない物質 (臭化カリウム: KBr など) で濃度調整する手法に大別される。

薄い試料を作製する場合、マイクロームでの切片作製や、ダイヤモンドセルやKBrプレートに挟んでプレスする手法、KBr、NaClディスク間等に薄い液膜を作る方法などがある。ただし、試料の厚さ次第では、赤外光の干渉により透過スペクトルに正弦波的な変動が重畳する場合がある。例をFigure 3に示す。この場合は、試料の一部除去後、再圧縮して薄膜化、または表面を少し粗化するか、光軸に対して少し傾斜させると改善する場合がある。

次に、濃度調整を行う場合には、KBrと試料をメノー乳鉢などで混合して粉末化を行い、錠剤成型機で透明なディ

Figure 3 IR spectra of liquid paraffin with sinusoidal baseline caused by internal interference fringes.

スク化を行う。実際に試料測定を行い、適切な透過率範囲になるように濃度調整を行う必要がある。吸湿性の高い試料等は、ヌジオール (nujol) と呼ばれる流動パラフィン的一种で希釈したのち、KBrプレートなどで挟んで測定する場合もあるが、解析時にはnujol由来の炭化水素系のピークを考慮する必要がある。前述のSDBSやその他のデータベースにもnujolを用いて測定されたものがあるため、他者の測定したデータの利用は試料調製・測定法などにも注意すべきである。なお、カーボンブラックを多く含む黒色ゴム等の測定は、光の吸収が非常に強いため、透過法では測定が難しい場合が多い。

7. A T R 法

試料を薄膜化することなく、透過吸収スペクトルと類似のスペクトルを得られるため、近年普及が著しい手法が、ATR (attenuated total reflection) 法である。ATR法では光路中に高屈折率のATRクリスタルを用いる点の特徴である。Figure 4にATR法の原理図を示す。

試料はATRクリスタルに密着するように設置する。高屈折率のATRクリスタル側から低屈折率の試料側へ赤外光を入射したとき、臨界角以上では両者の界面で全反射現象が生じる。この際、ATRクリスタル外側の極近傍にエバネッセンス場 (光が一部滲み出した状態) が形成されるため、全反射した光はATRクリスタル近傍の試料の影響を受けた光となる。試料設置前後の全反射光を比較することで、透過吸収スペクトルと類似のスペクトルが得られる。

Figure 4 The principle of ATR.

全反射光の滲みだし深さ（試料側への潜り込み深さ） dp はエバネッセント場の強度が $1/e$ になる距離として次式（4）で表される¹¹⁾。

$$dp = \lambda / (2\pi n_1) \cdot (\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2)^{-1/2} \quad (4)$$

n_1 ：ATRクリスタルの屈折率， n_2 ：試料の屈折率，

λ ：赤外光の波長， θ ：赤外光の入射角

潜り込み深さは波数やATRクリスタルの材質で異なるが、約 $1\ \mu\text{m}$ 前後であり、非常に薄い試料を測定する状態に相当するため、透過法のような薄片化をせずに測定が可能となる。ただし、ATR法では透過法と比べ、低波数側での吸収が相対的に大きくなる。また、ピーク形状にも歪が生じる場合がある。

赤外光吸収が著しい黒色ゴムの分析においては、式（5）の入射角 θ を大きくするか、ATRクリスタルにダイヤモンド（ $n=2.4$ ）よりも屈折率の高いゲルマニウム（ $n=4.0$ ）を利用することで、潜り込み深さがさらに小さくなるため有利となる。

屈折率の異なるATRクリスタルを用い、カーボンブラックを50 wt%（100 phr）添加したEPDMの測定例をFigure 5に示す。

ATRクリスタルにダイヤモンドを用いた場合のFigure 5aでは、カーボンブラックの高充填による透過率の低下と、試料とダイヤモンドの屈折率差の低減に伴い全反射条件から外れる影響等により、元のゴム種は推定不能なスペクトルとなっている。一方、ゲルマニウムを用いた場合のFigure 5bでは、スペクトルは純EPDM（Figure 2a）と

Figure 5 IR Spectra of carbon-filled EPDM (50 wt% (100phr)) on (a) diamond ATR crystal and (b) germanium ATR crystal.

類似の吸収を示していることが十分に分かる。

8. ATR法の測定の実際

ATR法の測定は、基本的に観察箇所をクリスタルに密着させるだけで良いため、数分でサンプリング～測定～解析まで終わる場合も多い。測定の手順は、1) ATRクリスタルの清掃とバックグラウンド測定、2) 試料をクリスタルに密着させて測定、3) 試料を取り除き、場合によってはクリスタル転写物の測定を行う流れとなる。

液体試料もATRクリスタルや周囲の金属を侵さない場合には、滴下するだけで測定が可能である。低濃度の液体の場合は、清浄なアルミ箔等の上で乾燥させ、乾固物を測定すると良い場合もある。

初心者が失敗しやすい注意点を例示すると、第一に、赤外光の潜り込みの深さは非常に薄いため、接触面の情報しか得られていない点に注意が必要である。特にゴム表面はブルーム・ブリード・離型剤・表面コート・手垢・埃などがある場合が少なくない。材質を調べる場合には、清浄な切断面を作製し、内部のスペクトルを取得することが望ましい。

第二に、ATRクリスタルとの密着不足・過剰である。固体の場合、適切な透過率となるように試料に適度に圧力をかけ、ATRクリスタルと試料の接触面積を増やす必要があるが、試料次第では高価なATRクリスタルを破壊する可能性もある。利用するATRクリスタルの硬さや試料に金属塊が含まれていないかは注意を払うべきである。金属板上の測定では、クリスタルへの密着性が悪いため、十分な吸収が得られない場合も少なくない。この場合には後述の反射法を検討するか、凸状のATRクリスタルの利用で測定可能な場合がある。

第三に、測定時のATRクリスタルの汚れに注意する必要がある。清掃が不十分だと次の測定の問題となる。また、清掃に有機溶剤等を利用した場合は、装置によっては蒸気が光路中に漂い、以降の測定時に問題となる場合もある。清掃後にバックグラウンドを変えずに試し測定を行うと、清掃不足等の問題を判別可能である。

なお、ATR測定後、試料を外した直後に測定を行うと、試料の表面付着物・ブリード物・離型剤などがクリスタル転写物のスペクトルとして得られる。この転写物のスペクトル情報も有用となる場合が多い。

9. 反 射 法

反射法については、物質表面での反射（正反射：Figure 6a）、物質透過後の反射（透過反射，反射吸収：Figure 6b）、反射・透過・屈折・散乱などが混合した拡散反射（Figure 6c）に大別できる。それぞれに長所短所があるが、破壊・接触できない試料や金属上の薄い試料については、

Figure 6 Schematic Diagram of (a) specular reflection and (b) reflection absorption and (c) diffuse reflection.

Figure 7 (a) Specular reflectance spectra of PMMA and (b) followed by Kramers-Krönig transformation.

反射法を試すと良い場合がある。

Figure 6aのような正反射，すなわち物質表面での反射スペクトルは，吸収スペクトルと異なり，一次微分形に歪んだスペクトル (Figure 7a) となる。この反射スペクトルに，Kramers-Krönig変換を施すことで，通常吸収スペクトルに近い形 (Figure 7b) に変換可能となる。

次に，Figure 6bのような物質透過後の反射光を調べる反射吸収法は，吸収スペクトルと類似のスペクトルとなる。ただし，正反射成分と混合され，反射・透過複合のスペクトルが得られる場合もあるため，解析において問題となる場合は少なくない。金属板上の試料が微量な場合には，試料に水平に近い角度で赤外光を入射させる高感度反射法が有効な場合がある。

Figure 6cのような粉体試料の場合には，照射光は表面反射や拡散・屈折・再反射を繰り返し，拡散反射光として検出される。拡散反射光はKubelka-Munkの関係式で補正を行うと，吸収スペクトルに似た形状のスペクトルに変換される。拡散反射光の測定では，KBrなどで希釈し，正反射光を低減させると良いスペクトルが得やすい。拡散反射

法によるスペクトルは，粉体表面付近の情報が多く得られる傾向がある。このため，拡散反射法は表面処理された粉体の表面化学構造の解析に有効である。ただし，検出感度には限界があり，表面処理が少量の場合は検出されない場合もあるため，既知試料による検証を行いながら分析を行うことが望ましい。

10. 顕 微 I R 法

顕微IR法は，観察領域と測定対象が微小となるが，前述の各手法と基本は同じであり，顕微透過法，顕微ATR法，顕微反射法等がある。これらの測定手法の選択と試料作製が分析の成否の多くを占める。例えば測定手法の選択においては，分析対象が最表面にあるか，ATRクリスタルに密着可能な位置にあるか，対象物だけを採取可能であるか等，装置と試料の制約によって選択肢が変わる。そして測定手法を考慮して，治具や周辺物由来の汚れの付着・混入を避けるよう細心の注意を払い，適切な試料作製が達成されたか否かで結果は大きく変わる場合がある。

通常の測定でも同じであるが，適切な分析のためには，着手前の準備，例えば実体顕微鏡などでの観察，試料の詳細と分析目的についての情報収集などが非常に重要となる¹²⁾。

顕微IRについての特有の問題としては，赤外光の利用に起因する空間分解能の限界がある。例えば，空気中での透過測定において，仮に測定波数範囲を $4,000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ とすると，これは $2.5 - 25 \text{ }\mu\text{m}$ の波長に対応し，空間分解能も同程度となるため，多層フィルムや薄いコーティングなどの分析で問題となる場合がある。空間分解能を向上させる手法としては，ATRイメージング法がある。ATRイメージング法では片側がレンズ状になった専用のATRクリスタルを用いてイメージング測定を行うことで，空気中での透過法での測定よりも高い空間分解能での分析が可能^{13, 14)}となる。または，傾斜切削法により試料を斜めに切削することで，深さ方向の情報を拡大して測定する手法^{15, 16)}もある。後述のAFM-IRには空間分解能は劣るものの，数百 μm 角程度の領域を μm オーダーでの物質の分散状態や劣化の解析にも用いることが可能な手法である。

11. P A S 法

PAS (光音響分光法: photoacoustic spectroscopy) は，非接触での測定を可能とする手法である。PASは試料に断続的に赤外光を照射し，光を吸収した試料が熱放出する際に，試料近傍の気体が断続的に膨張収縮する粗密波 (音波) を検出・解析することで，吸収スペクトルと同等のデータを得ることが可能となる手法である。検出を工夫すると，非接触で深さ方向の分析も可能となる。従来は検出にマイクロフォンを利用していたが，近年はAFMと同様のカンチレバー利用技術により検出感度を向上させた機器も

出現しており、ATRでの測定が困難な試料、例えば凹凸の激しい試料や、硬い材料の混ざっている試料、非接触で測定したい試料¹⁷⁾などについて、一定の効果があると期待される。

12. A F M - I R

近年、AFMと組み合わせて、赤外光の波長よりも大幅に小さいnmオーダーの空間分解能で、赤外吸収スペクトルと同様のデータを得ることが可能な手法（AFM-IR）が現れている。測定原理は、試料に波長可変のパルス赤外レーザーを照射し、吸収波長での試料の熱膨張をAFMで検出するものと、カンチレバー先端での近接場光を利用するものに大別される。レーザー照射もATR状態に設置した極薄試料に裏面から照射するものや、試料上面からのレーザー照射での測定を行うものなど、方式は様々に分かれる。空間分解能が試料厚さに影響を受ける場合もあるが、AFMの観察領域で物質の組成情報と分布図が得られるため、相分離構造やサブ μm ～nmオーダーでの物質の分散・分布状態、界面状態の解析事例も報告¹⁸⁻²¹⁾されてきており、今後の発展が期待される技術である。

13. お わ り に

赤外分光分析は初心者でも取り組み易い分析手法ではあるが、赤外分光分析では金属、カーボンブラック、無機物の一部など特徴的な吸収が見られないものも少なくない。例えば酸化亜鉛とワックスから成る分散不良物を分析した場合を考えると、酸化亜鉛の吸収は中赤外光領域にはほとんどないため、少量のワックスのみのピーク情報が主となり、赤外分光分析だけでは解釈を誤る場合もある。全ての分析手法には必ず一長一短と種々の限界があるため、適切に組み合わせて分析を進めることが重要である。本稿の一部でも、赤外分光分析初心者の理解の一助になれば幸いである。

References

- 1) Furukawa, Y.; Takayanagi, M.; Hasegawa, T.: "Sekigai・Raman Bunkouhou", Nihon Bunkou Gakkai Ed., Kodansha, Tokyo (2009)
- 2) Tasumi, M.: "Sekigai Bunkou Sokuteihou Kiso to Saishin Shuhou", Nihon Bunkou Gakkai Ed., S. T. Japan, Tokyo (2012)
- 3) JIS K 0117:2017, General rules for infrared spectrophotometric analysis
- 4) JIS K 6239-2:2017, Styrene-butadiene rubber(SBR)-Determination of the microstructure of solution-polymerized SBR-Part 2: FTIR with ATR method
- 5) Hasegawa, T.; Ozaki, Y.: *Bunseki Kagaku*, **54**, 1 (2005)
- 6) Hasegawa, T.: *Nippon Setchaku Gakkaishi*, **47**, 430 (2011)
- 7) Tomii, S.; Ishizawa, H.; Koyama, S.; Morishima, M.: *Keisoku Jido Seigyo Gakkai Rombunshu*, **50**, 646 (2014)
- 8) Hesse, M., Meier, H., Zehe, B.; Ichikawa, A., SV.; Nomura, M., Baba, A., Miura, M., Trans.: "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry (2nd ed.)", Kagakudojin, Kyoto, Chapter2 (2010)
- 9) <http://www.jisc.go.jp/>
- 10) <http://sdb.sdb.aist.go.jp/>
- 11) Ohnishi, A.: *Nippon Setchaku Gakkaishi*, **44**, 174 (2008)
- 12) Ohtake, Y., Watanabe, T., Nakayama, K.: "Seihinchu no Ibutsu Konnyu to Sono Taisaku", Nikkan Kogyo Shimbunsha, Tokyo, p.5 (2012)
- 13) Okada, K.; Tsujii, T.; Yamada, K.; Nishimura, H.: *Kobunshi Rombunshu*, **71**, 23 (2014)
- 14) Okada, K.; Tsujii, T.; Yamada, K.; Nishimura, H.: *Kobunshi Rombunshu*, **72**, 149 (2015)
- 15) Sugiura, M.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **82**, 161 (2009)
- 16) Esaki, Y., Tsuji, M.: *Shikizai Kyokaishi*, **83**, 270 (2010)
- 17) Okuyama, M., Sato, M.: *Seni Gakkaishi*, **71**, 6 (2015)
- 18) Urayama, N.: *Shikizai Kyokaishi*, **86**, 225 (2013)
- 19) Suzuki, M.: *Hyomen Gijutsu*, **66**, 590 (2015)
- 20) Izumi, Y., Banden, N., Matsuda, K.: *Yosetsu Gakkaishi*, **84**, 591 (2015)
- 21) Higata, N.; Muraji, Y.; Takeda, M.: *Nihon Gazo Gakkaishi*, **56**, 36 (2017)

日本語表記参考文献

- 1) 古川行夫, 高柳正夫, 長谷川健: 赤外・ラマン分光法, 日本分光学会編, 講談社, 東京 (2009)
- 2) 田隅三生: 赤外分光測定法 基礎と最新手法, 日本分光学会編, エス・ティ・ジャパン, 東京 (2012)
- 3) JIS K 0117:2017, 赤外分光分析通則
- 4) JIS K 6239-2:2017, 原料ゴム-溶液重合SBRのミクロ構造の求め方 (定量) -第2部: FTIR (ATR) 法)
- 5) 長谷川健, 尾崎幸洋: 分析化学, **54**, 1 (2005)
- 6) 長谷川健: 日本接着学会誌, **47**, 430 (2011)
- 7) 富井祥吾, 石澤広明, 児山祥平, 森島美佳: 計測自動制御学会論文集, **50**, 646 (2014)
- 8) Hesse, M., Meier, H., Zehe, B.: 市川厚 監修, 野村正勝, 馬場章夫, 三浦雅博 訳: 有機化学のためのスペクトル解析法 第2版., 化学同人, 京都, 2章 (2010)
- 11) 大西晃宏: 日本接着学会誌, **44**, 174 (2008)
- 12) 大武義人, 渡邊智子, 仲山和志: 製品中の異物混入とその対策 -異物分析の手法と事例, 日刊工業新聞社, 東京 p.5 (2010)
- 13) 岡田きよみ, 辻井哲也, 山田和志, 西村寛之: 高分子論文集, **71**, 23 (2014)
- 14) 岡田きよみ, 辻井哲也, 山田和志, 西村寛之: 高分子論文集, **72**, 149 (2015)
- 15) 杉浦元保: 日本ゴム協会誌, **82**, 161 (2009)
- 16) 江崎泰雄, 辻正男: 色材協会誌, **83**, 270 (2010)
- 17) 奥山誠義, 佐藤昌憲: 繊維学会誌, **71**, 6 (2015)
- 18) 浦山憲雄: 色材協会誌, **86**, 225 (2013)
- 19) 鈴木操: 表面技術, **66**, 590 (2015)
- 20) 泉由貴子, 馬殿直樹, 松田和大: 溶接学会誌, **84**, 591 (2015)
- 21) 日下田成, 村司雄一, 竹田正明: 日本画像学会誌, **56**, 36 (2017)