アルキルトリメトキシシランによる TiO_2 の疎水化[†]

佐貫須美子*, 宮野真英*, 好永俊宏**, 真嶋 宏***

*富山大学 工学部 (〒930-8555 富山県富山市五福 3190)

**チタン工業(株) 研究開発部 (〒755-8567 山口県宇部市大字小串 1978-25)

***京都大学名誉教授, チタン工業(株)特別顧問

Preparation of Hydrophobic TiO_2 Powders by Silane Coupling Agent Treatment Using Alkyltrimethoxysilane Agents

Sumiko SANUKI*, Masahide MIYANO*, Toshihiro YOSHINAGA** and Hiroshi MAJIMA***

*Faculty of Engineering, Toyama University (3190, Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555)

**R&D Department, Titan Kogyo K.K., (1978-25, Kogushi, Ube-shi, Yamaguchi 755-8567)

***Professor Emeritus, Kyoto University, and Special Advisor, Titan Kogyo K.K.

Oligomer formation reactions during the preliminary treatment of a solution system consisting of ATMS-EtOH- H_2O were investigated using alkyltrimethoxysilane(ATMS) agents. Also, the preparation of hydrophobic TiO_2 powders with ATMS agents was examined. The main findings of this study were as follows: (1) The amount of monomer of ATMS decreased during hydrolysis and condensation polymerization and the consumption rate at the initial stage up to 20% slowed in accordance with a decrease in the carbon number of the alkyl group of ATMS. However, the consumption rate exhibited a minimum value at a carbon number of 4–6 when the reaction proceeded further. (2) The average molecular weight of the oligomer determined from GPC elution curve increased with the duration of preliminary treatment. Condensation polymerization rates increased in the order *n*-DTMS, *i*-BTMS, *n*-PTMS, *n*-BTMS, and *n*-HTMS. (3) M value, which is a parameter of hydrophobic degree, increased with the increase in carbon number of the alkyl group of *n*-ATMS, ranging from 75% to 55%, while that of *i*-BTMS was 45%. (4) M values of TiO_2 powders treated with each optimal amount of *n*-PTMS, *n*-BTMS, and *i*-BTMS increased with the duration of preliminary treatment, however, the time required to reach maximum M values took longer in the order *i*-BTMS, *n*-BTMS, and *n*-PTMS. By contrast, maximum M values were obtained with *n*-HTMS and *n*-DTMS without preliminary treatment of ATMS-EtOH- H_2O solution, providing a hydrophobic property to TiO_2 powders by mixing TiO_2 and solution containing silane coupling agent, followed by heat treatment. (5) Average polymerization degrees promised maximum M values for TiO_2 using *n*-PTMS, *n*-BTMS, *n*-HTMS, *i*-BTMS, and *n*-DTMS were 3.0, 2.1, 1.7, 1.4 and 1.0, respectively.

Key Words: Hydrophobic TiO_2 Powder, Coupling Treatment, Alkyltrimethoxysilane, Oligomer Formation

1. 緒 言

シランカップリング剤は有機材と無機材の接合性を高め、得られた複合材の機械的強度、電気特性、耐水性、密着性および加工性を著しく改善させるものとして、その利用は近年大きく拡大している¹⁾。また、シランカップリング剤処理が無機材の機能性付与を目的に利用されることもある²⁾。無機粉末に対するシランカップリング剤の適用方法は、予め無機材表面をカップリング剤によって処理・改質することにより目的を達している。無機材のシランカップリング剤処理には乾式法および湿式法が行われている³⁾が、その適用に関しての基礎となるデータは十分ではない。佐貫らは乾式法で利用できる基礎的知見を得るため、これまでビニルトリエトキ

シシラン(VTES)による酸化チタン(TiO_2)の乾式処理を検討し、予めアルコール中で少量の VTES と反応させる予備処理が TiO_2 に効果的な疎水化をもたらすものであり、予備処理におけるシランカップリング剤のオリゴマー生成反応の進行条件が有効な TiO_2 のカップリング剤処理に関わるものであることを明らかにした^{4)~7)}。アルコキシシランカップリング剤は R-Si(OR)_3 の化学式で示される。R は有機材と結合する官能基であり、アルコキシ基 OR が加水分解・縮合反応をすることによりオリゴマーを生成すると同時に、加水分解サイトを含んだシラノールを生成し、無機材に結合をもたらすものである。本研究は種々のアルキル基を有するアルキルトリメトキシシランをカップリング剤として選び、アルキル基の差違によるオリゴマー生成反応の進行速度、 TiO_2 に付与される疎水性の有効性、ならびに TiO_2 の疎水化とオリゴマー進行状態との相関性を考察し、予備処理を施したこ

[†] カップリング剤処理による無機酸化物の疎水化に関する研究(第5報)

Table 1 Characteristics of silane coupling agents used.

Coupling agent	Structural formula	Molecular weight	Minimum area required for surface coverage* (m ² /g)	Optimum mass percent for TiO ₂ **
<i>n</i> -propyltrimethoxysilane	CH ₃ (CH ₂) ₂ Si(OCH ₃) ₃	164.3	476.3	1.91
<i>n</i> -butyltrimethoxysilane	CH ₃ (CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	173.3	438.9	2.07
<i>i</i> -butyltrimethoxysilane	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ Si(OCH ₃) ₃	178.3	438.9	2.07
<i>n</i> -hexyltrimethoxysilane	CH ₃ (CH ₂) ₅ Si(OCH ₃) ₃	206.4	379.2	2.40
<i>n</i> -decyltrimethoxysilane	CH ₃ (CH ₂) ₉ Si(OCH ₃) ₃	262.5	298.1	3.05

* Minimum area required for surface coverage with silane coupling agent (m²/g)
= (6.02×10²³×13×10⁻²³)/Molecular weight of silane coupling agent
** Optimum mass percent with silane couplong agent
=Specific surface area of inorganic substrate/Minimum area required for suface coverage with silane coupling agent

Table 2 Conditions of preliminary treatment of silane coupling agent.

Coupling agent	ATMS:EtOH:Aq.CH ₃ COOH (pH3.3) (mass ratio)	H ₂ O/ATMS (molar ratio)
<i>n</i> -PTMS	10 : 6.53 : 3.47	3.2
<i>n</i> -BTMS	10 : 6.80 : 3.20	3.2
<i>i</i> -BTMS	10 : 6.80 : 3.20	3.2
<i>n</i> -HTMS	10 : 7.23 : 2.77	3.2
<i>n</i> -DTMS	10 : 7.83 : 2.17	3.2

れらシランカップリング剤による効果的な乾式疎水化条件に関する知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

2. 1 試料

本研究で供試した無機材料は平均粒径 0.39μm、比表面積 9.1 m²/g、等電点 4.1 のアナターゼ型 TiO₂ 粉末である。一方、用いたカップリング剤は表 1 に示した有機官能基 R が *n*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*n*-ヘキシル、*n*-デシルである 5 種類のアルキルトリメトキシシラン (ATMS) である。

2. 2 ATMS の予備処理

ATMS の予備処理法は、酢酸を用いて pH を 3.3 に調整した水溶液と EtOH およびカップリング剤を、表 2 に示した組成で混合し、続いて 298 K に保持した恒温槽中でマグネチックスタラーを用いてかく拌して行った。ATMS を完全に加水分解するのに要する水分量は、ATMS に対してモル比で 3 であることから、本実験ではモル比 3.2 一定値とした。

2. 3 GPC による ATMS 予備処理液中のオリゴマー分析

ATMS の予備処理液を一定時間毎に採取し、ATMS の濃度が 1 % になるように試薬特級テトラヒドロフラン (THF) で希釈し、東ソー製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 分析装置により、加水分解・縮合反応を追跡した。なお、検出器は示差屈折計 (RI-8020) を使用し、THF を溶離溶液とするカラム G 2000 を 1 本用いた。

2. 4 TiO₂ のカップリング剤処理

ATMS のカップリング剤処理は、予備処理液と TiO₂ をメノウ乳鉢を用いて混練し、403 K の恒温乾燥器中で 1 時間焼成して行った。ATMS は TiO₂ に対して表 1 に示した最適添加量および最適添加量 ± 1 ~ 2 % を使用した。

Fig. 1 Elution curves determined by GPC for various ATMS polymer.

2. 5 疎水化度の測定

カップリング剤処理した TiO₂ の疎水化度は、メタノール水溶液を 5 % 刻みで準備し、その液にカップリング剤処理した TiO₂ 粉末を少量添加して沈降の有無を測定することで評価した。沈み始めたメタノール水溶液のメタノールパーセントを M 値として、これを疎水化の指標とした。

3. 実験結果および考察

3. 1 予備処理過程における種々の ATMS オリゴマーの生成

無機酸化物の効果的なカップリング剤処理には、予備処理過程におけるオリゴマー生成の進行状態の適正化が重要であることは、すでに VTES およびビニルトリメトキシシラン (VTMS) をシランカップリング剤として用いた TiO₂ のカップリング剤処理によって明らかにした^{4)~7)}。有機官能基がビニル基からアルキル基に変わった ATMS のオリゴマー生成反応は、アルキル基の種類により異なることが予想され興味深い。図 1 は、種々の ATMS を表 2 の条件で予備処理

Fig. 2 GPC elution curves for *n*-PTMS polymer preliminary treated at different duration.

した予備処理液の GPC 曲線の典型的な例を示したものである。図にはそれぞれの ATMS の溶出ピークを破線で併記してある。図から明らかなように、いずれの ATMS においても異なる溶出時間でピークが存在し、分子量の異なるオリゴマーの生成が認められる^{††}。

図 2 は *n*-プロピルトリメトキシシラン(*n*-PTMS)を例として、GPC 曲線の予備処理経過時間の変化を示したものである。予備処理時間の経過とともに高分子量のオリゴマーが出現している。また、他の ATMS の予備処理過程における GPC 曲線の経時変化を示す図は省略したが、同様に溶出時間の異なるピークが重合度の高い順に出現した。

ATMS の加水分解・縮合反応で生成する重合度 χ のオリゴマーは、加水分解の寄与が最も小さいオリゴマーの場合、次の化学構造式で表される。

重合度 χ のオリゴマーの重量平均分子量 M_w は、メトキシ基の加水分解による OH 基への生成度合が異なる化学種の分子量を平均して算出した。図 3 は縦軸に $\log M_w$ をとり、横軸に GPC 溶出曲線の各成分ピークに対応する溶出時間をもってプロットした。図にはスチレンポリマーの本装置における校正曲線を併記した。なお、各ピークの溶出時間は、測定した GPC 曲線から求めた溶出曲線の平均値である。いずれのシランカップリング剤の場合も測定点は、ほぼスチレン

^{††} GPC は分子ふるい効果のあるカラムによる分離分析であり、前報⁵⁾の VTES および VTMS と同様にピークは溶出時間の長い方から順に単量体、2 量体、3 量体……を示していると考えられる。また、それぞれのピーク位置は ATMS の分子量が大きくなるほど短い溶出時間でピークが出現する。

Fig. 3 Calibration curves for various ATMS polymer and polystyrene for GPC measurements.

Fig. 4 Effect of preliminary treatment duration to peak height observed on GPA elution curves.

ポリマー校正曲線上に位置し、ATMS のオリゴマー溶出曲線と考えて妥当である。

そこで、GPC 溶出曲線のそれぞれのピーク値における波高を予備処理時間に対してプロットし、図 4 に示した。溶出ピークの波高は直接それぞれの重合体濃度に換算することはできないが、波高の経時変化は縮合反応の進行と密接な関係を持つものである。

図 5 は単量体に関し、その残存率を予備処理時間に対してプロットし、アルキル基の違いによる単量体の消費速度を比較したものである。図から明らかなように、ATMS の加水分解・縮合反応における単量体消費速度は、単量体減少量が 20% 程度までは $n\text{-DTMS} > n\text{-HTMS} > i\text{-BTMS} > n\text{-BTMS} > n\text{-PTMS}$ の順に遅くなるが、20% 以上に単量体の減少量が進行すると、 $n\text{-DTMS} > i\text{-BTMS} > n\text{-PTMS} > n\text{-HTMS} > n\text{-BTMS}$ の順に遅くなる。このこ

Fig. 5 Decreasing rate of various ATMS monomer during the preliminary treatment of ATMS
[ATMS]_t: Concentration of ATMS at duration of preliminary treatment
[ATMS]₀: Initial concentration of ATMS.

Fig. 6 Relationship between $\log \bar{k}_{20}$ or $\log \bar{k}_{60}$ and number of carbon in alkyl group.

とは、オリゴマー生成初期にはメトキシ基の加水分解が優先した縮合反応が進行し、単量体減少量20%程度以上で縮合反応が主として進行していると考えれば、*n*-ATMSにおいてはアルキル基の炭素数が大きい順に加水分解は早くなり、縮合反応はその限りではないと言える。

次に、単量体消費速度をパラメーターとして、ATMSのアルキル基Rのオリゴマー生成反応への影響を考察するため、単量体が20%および60%に減少する予備処理時間の逆数を平均消費速度 $\bar{k}_{20}$ および $\bar{k}_{60}$ とし、シランカップリング剤のアルキル基Rの炭素数に対して図6にプロットした。*n*-アルキル基をもつシランカップリング剤の単量体20%消費速度は炭素数の増大にともない速くなるが、60%では炭素数4から6近傍に最小値が見られる。一方、*i*-ブチル基を

Fig. 7 Average molecular weight of various ATMS polymer during preliminary treatment of ATMS.

有するシランカップリング剤の20%消費速度は*n*-アルキル基群と大きく変わらないが、その60%消費速度は*n*-BTMSより極めて速い。この図から明らかなように単量体60%消費速度のアルキル基炭素数への依存性は、図4で示した2量体の溶出ピークの波高増大速度のそれと対応している。したがって、単量体60%消費速度が、後に続く縮合反応の速さを示す1つのパラメーターと考えられる。また図には、VTMSに関してすでに報告⁷⁾した同一条件下でのデータを基にそれぞれの単量体消費速度を算出しプロットした。ビニル基を有するVTMSの20%消費速度はアルキル基をもつシランカップリング剤より速く、60%消費速度は*n*-アルキル基群の極小値を満足する線上に位置している。

次に、アルキルシランカップリング剤の加水分解・縮合反応に関して、より詳細な検討を行うために、GPC溶出曲線から重量平均分子量を求め評価した。すなわち、GPC溶出曲線の縦軸は濃度を示す屈折率の増加を表し、屈折率は濃度に比例し分子量に依存しないと考えられる。そこで溶出曲線の横軸を図3に示した校正曲線を用いて分子量に換算すれば、GPC溶出曲線は微分分子量分布曲線となり、それぞれのGPC溶出曲線より重量平均分子量を求めることができる⁸⁾。

図7はGPC溶出曲線から求めた重量平均分子量を予備処理時間に対してプロットしたものである。図から明かなようにいずれのカップリング剤においても重量平均分子量は、予備処理時間の増大にともない、段階的に増大する。

図8はアルキル基の差による比較を明確にするため、それぞれのシランカップリング剤について重量平均分子量を平均重合度に換算し、予備処理時間に対してプロットしたものである。いずれの場合も予備処理の初期には、予備処理時間の増大にともない平均重合度は急激に増加し、その後平均重合度の増加は緩やかになる。平均重合度の増加が緩やかになった予備処理時間で、種々のATMSオリゴマーの平均重合度を比較すると、*n*-DTMS>*i*-BTMS>*n*-PTMS>*n*-BTMS>*n*-HTMSの順に大きくなることが分かる。この傾向は前述した単量体の60%消費速度のそれと*n*-

Fig. 8 Change in degree of polymerization of various ATMS during preliminary treatment.

Fig. 9 Effect of ATMS/TiO₂ mass percent on M values at different duration at preliminary treatment of ATMS.

BTMS と *n*-HTMS の順位が異なる以外は一致し、単量体 60%消費速度は縮合反応に対応するものと考えられる。

3. 2 予備処理した種々の ATMS による TiO₂ の疎水化

種々の ATMS、EtOH および酢酸で pH 3.3 に調製した水溶液を Table 2 の組成で混合し、予備処理を行った。予備処理経過時間毎に予備処理液と TiO₂ を混練し、403 K で 1 時間熱処理し、TiO₂ のカップリング剤処理を行った。カップリング処理した TiO₂ の疎水性は 2.5 に記載した M 値で評価した。カップリング剤処理しない TiO₂ は M 値 0 % で親水性であり、カップリング処理効果により M 値は増大し疎水性が付与される。

図 9 はカップリング剤処理した TiO₂ の疎水化度 M 値と

予備処理時間の関係を示したものである。疎水化度 M 値の最大値は、用いた ATMS の直鎖状アルキル基の炭素数が大きくなるほど高くなり、*n*-DTMS、*n*-HTMS、*n*-BTMS、*n*-PTMS の順にそれぞれ 75%、70%、60%、55%であった。一方、側鎖状の *i*-BTMS の最高 M 値は *n*-BTMS の値 60% に比べて低く 45% であった。最適添加量でカップリング剤処理した TiO₂ の M 値は、*n*-BTMS、*n*-PTMS、*i*-BTMS の場合、いずれも予備処理時間の経過にともない上昇し始めるが、M 値の立ち上がりは *i*-BTMS、*n*-PTMS、*n*-BTMS の順に遅い。しかし、最高 M 値に達する予備処理時間は *i*-BTMS、*n*-BTMS、*n*-PTMS と炭素数の大きい順に短くなる。一方、*n*-HTMS および *n*-DTMS を用いた場合は、予備処理しないカップリング剤を用いて、それぞれ M 値 65% および 75% が得られ、*n*-DTMS のそれは最高 M 値に達していた。これらのことは、分子量の大きい官能基 R を有する ATMS ほどカップリング剤処理における熱処理工程での加水分解・縮合反応が優位に進行し、予備処理の必要性が小さくなることを示唆するものである。

最適添加量は TiO₂ 表面における ATMS の単分子層形成を考慮した理論値であり、疎水性付与に最適添加量のカップリング剤の使用が必ずしも必要かどうかは未だ明らかにされていない。一方、最適添加量以上のカップリング剤の使用は早い予備処理時間で効果的な疎水性付与の可能性が考えられ、また最適添加量以下で使用した場合でも効果的な疎水化が得られればコストの点極めて有用である。そこで図 9 には、TiO₂ に対する ATMS の添加量を最適添加量 ± 1 ~ 2 % でカップリング剤処理した TiO₂ の M 値を併記した。図から明らかなように最適添加量 + 1 % では *n*-BTMS および *n*-PTMS を用いた場合、最高 M 値への到達時間が早くなるが、その他の挙動は最適添加量のそれと一致する。一方、最適添加量 - 1 % のカップリング剤処理では、*n*-PTMS、*n*-BTMS、*n*-HTMS の場合は最高 M 値に達しない。*i*-BTMS の場合は、最適添加量 - 1 % の処理でも、極めて早い予備処理時間で最高 M 値 45% に達するものの 120 h (5 day) 以上で M 値は 40% に低下する。さらに、分子量の大きい *n*-DTMS の場合は、最適添加量 - 1 % でも最高 M 値を示すが、最適添加量 - 2 %、すなわち 1.05% 処理では最高 M 値は得られず M 値は 70% であった。したがって、長い直鎖状 R を有する *n*-DTMS および側鎖状 R を有する *i*-BTMS は最適添加量より少ない添加量で TiO₂ に有効な疎水性を付与できるが、*i*-BTMS は予備処理時間が長い場合、最適添加量 - 1 % の処理で M 値は低下する。

3. 3 ATMS オリゴマーの生成とカップリング剤処理した TiO₂ の疎水化の関係

前節で述べたようにアルキル基 R の大きい *n*-DTMS は予備処理しないでそのままカップリング剤処理に供することで、TiO₂ に効果的な疎水性を付与できる。一方、アルキル基の炭素数が小さい *n*-PTMS は経過時間 72 h (3 day) 以上の予備処理液を用いることで、TiO₂ に最高 M 値の疎水性を付与できる。そこで、図 10 はオリゴマー生成と TiO₂ に付与される M 値の関係を明らかにするため、TiO₂ の疎

Fig. 10 Relationship between M value and degree of polymerization.

水化度に及ぼす ATMS オリゴマーの平均重合度の影響について示したものである。図から明らかなように、予備処理液中のオリゴマー状態と TiO₂ に付与される M 値の間には相関性があることが認められた。すなわち、TiO₂ に最高 M 値を付与できる予備処理液中のオリゴマーの平均重合度は *n*-PTMS, *n*-BTMS, *n*-HTMS, でそれぞれ 3.0, 2.1, および 1.7 であることが図より明かで、直鎖アルキル基 R の炭素数が大きい程、平均重合度の小さいオリゴマーで TiO₂ に効果的な疎水化を付与することができる。また *n*-DTMS の場合は、平均重合度 1.0 以下すなわち *n*-DTMS の加水分解生成物の溶存する溶液を用いても TiO₂ に最高 M 値を付与できる。一方、側鎖を有する *i*-BTMS の場合、最高 M 値を付与できるオリゴマーは 1.4 であることが図より明かである。また、図 8 に示したように *i*-BTMS のオリゴマー生成反応は、平均重合度 2.5 まで、2.5 から 4.0 まで、および 4.0 以上と段階的に進行し、平均重合度約 4.1 以上のオリゴマー状態の予備処理液を用いた最適添加量 - 1% のカップリング剤処理条件では TiO₂ に最高 M 値を付与できない。

4. 結 論

本論文では種々の ATMS を用いて、GPC 分析による予備処理液中のオリゴマー生成反応および、予備処理液を用いた TiO₂ のカップリング剤処理による疎水性付与について詳細に検討し、効果的な疎水化条件に及ぼすアルキル基の差違による影響を明らかにした。得られた主要な結果は以下のとおりである。

(1) ATMS の加水分解・縮合反応における単量体消費速度は、単量体減少量が 20% 程度までは、*n*-DTMS > *n*-HTMS > *i*-BTMS > *n*-BTMS > *n*-PTMS の順、すな

わちアルキル基の炭素数の減少順に遅くなる。しかし、20% 以上に単量体の減少が進行すると、速度は *n*-DTMS > *i*-BTMS > *n*-PTMS > *n*-HTMS > *n*-BTMS の順となり、アルキル基の炭素数 4 ~ 6 で速度は最小となる。

(2) GPC 曲線から求めたオリゴマーの重量平均分子量は、いずれの ATMS においても予備処理の初期には予備処理時間の増大にともない平均重合度は急激に増加し、その後平均重合度の増加は緩やかになる。平均重合度の増加が緩やかになった予備処理時間で、種々の ATMS オリゴマーの平均重合度を比較すると、*n*-DTMS > *i*-BTMS > *n*-PTMS > *n*-BTMS > *n*-HTMS の順に大きくなり、この傾向は単量体の 60% 消費速度のそれと *n*-BTMS と *n*-HTMS の順が入れ替わる以外は一致する。

(3) カップリング剤処理した TiO₂ の疎水化度 M 値の最大値は用いたカップリング剤のアルキル基が大きくなるほど高くなり *n*-DTMS > *n*-HTMS > *n*-BTMS > *n*-PTMS > *i*-BTMS の順で、それぞれ 75%, 70%, 60%, 55%, 45% であった。

(4) *n*-PTMS, *n*-BTMS, *i*-BTMS および *n*-HTMS を用いて最適添加量でカップリング剤処理した TiO₂ の M 値は、予備処理時間の増大にともないいずれも上昇し始めるが、最高 M 値に達する予備処理時間は、*n*-HTMS, *i*-BTMS, *n*-BTMS, *n*-PTMS の順に遅くなる。一方、*n*-DTMS を用いた場合は、予備処理なしのカップリング剤溶液の使用で最高 M 値 75% に達し、*n*-HTMS の場合は M 値 65% を得ることができる。

(5) 予備処理溶液中のオリゴマー状態と TiO₂ に付与される M 値の間には緊密な関係が認められ、TiO₂ に最高 M 値を付与できるオリゴマーの平均重合度としては、*n*-PTMS, *n*-BTMS, *n*-HTMS および *i*-BTMS でそれぞれ 3.0, 2.1, 1.7 および 1.4 の値を得た。また *n*-DTMS の場合は、平均重合度 1.0 以下の加水分解生成物で TiO₂ に最高 M 値を付与できる。

(Received January 8, 2002 ; Accepted August 13, 2002)

文 献

1) 吉岡 博, 池野正行; 表面, 21(3), 157 (1983)
2) 富永建治; ポリマーダイジェスト, 34(3), 23 (1982)
3) 材料技術研究協会編集委員会編; 複合材料と界面, p. 137 (総合技術出版, 1986)
4) 佐貫須美子, 本吉史武, 長岡 茂, 真嶋 宏; 表面技術, 50, 84 (1999)
5) 佐貫須美子, 西 佳彦, 中原 清, 真嶋 宏; 表面技術, 51, 828 (2000)
6) 佐貫須美子, 西 佳彦, 好永俊宏, 真嶋 宏; 表面技術, 53, 273 (2002)
7) 佐貫須美子, 西 佳彦, 好永俊宏, 真嶋 宏; 表面技術, 53, 393 (2002)
8) 武内次夫, 森 定雄; ゲルクロマトグラフィー <基礎編> 現代の化学シリーズ 11, 講談社, p. 98-117 (1972)