

## 亜臨界分解－質量分析によるポリウレタン原料の解析

横 山 祐 介<sup>\*1</sup>  
 岸 脇 雅 人<sup>\*2</sup>  
 建 部 智 洋<sup>\*1</sup>  
 高 橋 史 治<sup>\*3</sup>  
 松 本 良 憲<sup>\*2</sup>

### Analysis of Polyurethane Materials by Degradation in Subcritical Fluid and Mass Spectrometry

Yusuke YOKOYAMA  
 Masato KISHIWAKI  
 Tomohiro TATEBE  
 Fumiharu TAKAHASHI  
 Yoshinori MATSUMOTO

Polyurethane (PU) is a polymer with urethane bonds and is synthesized using isocyanate and polyol as main raw materials. In most cases PU is insoluble in solvents, so chemical degradation methods using acid/base reagents followed by a variety of analyses have been conventionally used for detailed structural analysis. However, these methods require degradation reactions for more than 10 hours and separation of degradation products, so a more rapid analytical method is needed. In this work, we established a degradation method in subcritical fluid for PU to solve this problem. Degradation in subcritical fluid is considered useful as a simple method because the reaction time is short and no separation of degraded products is required. In addition, degradation in subcritical fluid and subsequent mass spectrometry were investigated as screening analysis methods for PU raw materials. By measuring Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization - Time of Flight Mass Spectrometer (MALDI-TOF/MS) or Electrospray Ionization (ESI) - TOF/MS of the PU degradation solution degraded under subcritical conditions, it was possible to estimate isocyanate and polyol species from the detected ions. For polyester, polycaprolactone, and polycarbonate polyols, oligomeric ions could be detected by incomplete degradation, making it possible to estimate the components. This analytical method is considered useful for simple analysis of PU main raw materials.

#### 1. 緒言

ポリウレタン (PU) は分子内にウレタン結合を有するポリマーの総称であり、イソシアネートとポリオールを主原料として合成される。イソシアネートに

は脂肪族や芳香族、ポリオールにはポリエーテル型、ポリエステル型、ポリカプロラクトン型、ポリカーボネート型等の種類があり、原料の組み合わせは多岐にわたる。PUは発泡体(軟質フォーム、硬質フォーム)やゴム弾性を持つエラストマーなど、原料の組み合わせや合成条件により物性を幅広く調整可能であることから、クッション材、断熱材、建材、塗料、合成皮革等、様々な用途で広く用いられている材料である。

\*1 東ソー分析センター 南陽事業部 解析グループ  
 \*2 東ソー分析センター 四日市事業部 解析グループ  
 \*3 東ソー分析センター 南陽事業部 検査グループ

PUの分析方法は、弾性率等の物理的性質に影響する高次構造の解析と原料組成等の一次構造の解析に大別される。高次構造の解析の一例としては、動的粘弾性 (DMA)、時間領域核磁気共鳴分光 (TD-NMR)、原子間力顕微鏡-赤外分光 (AFM-IR) 等が挙げられ、それぞれ弾性率の温度変化やガラス転移温度、ソフト・ハードセグメントの運動性とその比率、相構造状態と組成分布等を解析可能である。一方で架橋構造を持つPUフォーム等は溶媒に不溶であることから、一次構造の解析には分析上の制限が多く、例えば赤外分光法 (FT-IR)、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析 (Py-GC/MS)、固体や膨潤体の核磁気共鳴分光法 (NMR) 等に限定される<sup>1), 2)</sup>。詳細な原料組成の解析には酸・塩基試薬による化学分解を行い、PUをイソシアネート (分解の過程でアミンに変化) とポリオールに分解した後にガスクロマトグラフィー (GC)、サイズ排除クロマトグラフィー (GPC) 等の各種クロマトグラフィーやNMR分析に供することで主原料を解析する手法が従来より用いられている (Table 1)。水酸化ナトリウム等の強アルカリを用いたアルカリ加水分解<sup>3)</sup>では、ポリエステルポリオールのエステル結合も分解されるため、ポリエステルポリオールの分子量を解析

したい等エステル結合を保持したい場合には、弱塩基性試薬であるピリジンを用いた分解が用いられる<sup>4)</sup>。これらの方法はPU原料の網羅的・定量的な情報を得るのには適しているものの、分解物と酸・塩基試薬の分離操作を行う必要があるなど、工程が煩雑で所用時間が長いという課題がある。例としてアルカリ加水分解の手順を以下に示す。十数時間の加水分解処理後、抽出やpH調整等の操作を繰り返し、(イソシアネートに由来する) アミン、ポリエーテル、カルボン酸、グリコールを回収する (Fig. 1)。この処理には数日を要し、また作業者の熟練が必要となるため、より迅速・簡便な前処理手法の構築が望まれた。

超臨界水や超臨界メタノールといった超臨界流体を用いたポリマーの分解は従来より検討が進められており、ポリマーのケミカルリサイクル技術としての利用が期待されている<sup>5), 6)</sup>。そこで、本研究ではより短時間での分解を目的として、亜臨界分解法に着目した。本報告では、PU原料 (一次構造) のスクリーニング解析法として、超臨界分解よりも条件を緩和した亜臨界分解条件の検討及び分解液の質量分析による簡易解析手法を開発した結果を報告する。なお、本研究は産業と技術革新の基盤を作るというSDGsの課題に対

Table 1 Typical analysis methods for PU raw materials

Analyte	Analysis methods	Acquired information
PU	FT-IR	Isocyanate & polyol
	Py-GC/MS	Isocyanate & polyol
	NMR	Isocyanate & polyol Composition ratio
PU degradation products with alkaline hydrolysis	GC	Composition ratio
	GC/MS	Isocyanate & polyol
	GPC	Molecular-weight distribution
	NMR	Isocyanate & polyol Alkylene oxide ratio
	ESI-TOF/MS	Terminal structure of polyol Terminal structure of polyol

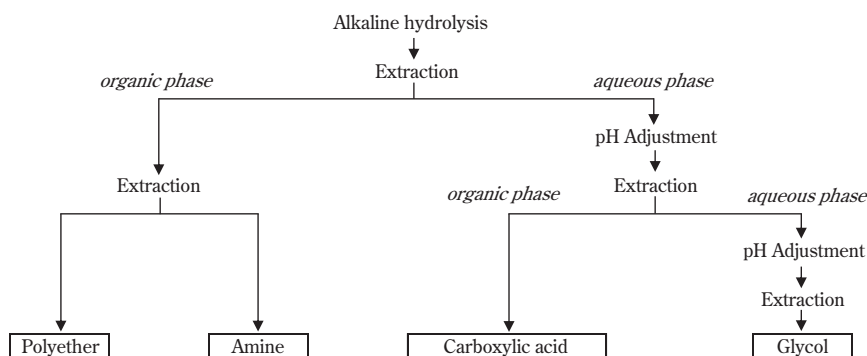


Fig. 1 Flowchart of a typical alkaline degradation

し、PU原料の解析、その延長としての新規PUの開発促進に貢献することを目指したものである。

## 2. 実験方法

### [1] 試料

分解条件検討用の試料として、脂肪族イソシアネート-ポリエステル型のPUエラストマー (PU-1, ヘキサメチレンジイソシアネート [HDI]/ポリブチレニアジペート /3-メチル-1,5-ペンタンジオール [MPD]/1,4-ブタンジオール [1,4-BD])、及び軟質PUフォーム (PU-2, polymeric-MDI/ポリプロピレングリコール [PPG]) を用いた。

また質量分析用の試料として、軟質PUフォーム、硬質PUフォーム、熱可塑性ウレタンエラストマー (TPU)、熱硬化性ウレタンエラストマー (TSU) を用いた。質量分析に用いた試料の一覧を **Table 2** に示す。

### [2] 分解方法

#### (1) 亜臨界分解

PU試料 50 mg と溶媒 0.8 mL を超臨界反応容器 (耐圧硝子工業製 特注品、**Fig. 2**) に規定トルク (80 N・m) で密閉し、250 ~ 300 °C に設定したオープン内で 0.5 ~ 3 時間加熱した。加熱後、容器をオープンから取り出して室温まで放冷し、分解液を回収した。回収した分解液に重水を加え、<sup>1</sup>H-NMR (日本電子製 JNM-ECX400) に供した。パルス幅は 45 °、待ち時間は 5 秒、積算回数は 64 回とした。PU-2 分解時に生じた不溶分については、乾燥した後で Py-GC/MS (フロンティア・ラボ製 PY-2020D、島津製作所製 GCMS-QP2010)、FT-IR (日本分光製 IRT-3000、FT/IR-4100) に供した。Py-GC/MS の熱分解温度は 500 °C とし、カラムは HP-5ms UI (0.25 mmI.D. × 30 cm, df = 0.25 μm, アジレント・テクノロジー製) を使用した。カラム温度は 50 °C で 2 分間保持後、10 °C /min. で昇温し、320 °C で 10 分間保持した。キャリアガスには He を用い、流量

は 1.0 mL/min. とした。イオン化法は電子イオン化 (EI) を用いた。FT-IR は ATR 法で測定し、プリズムには ZnSe を用いた。可溶分については、乾固後に THF に再溶解し GPC (東ソー製 HLC-8320GPC) に供した。溶離液は THF とし、カラムは TSKgel guardcolumn HXL-H (6.0 mmI.D. × 4 cm)、TSKgel G3000H<sub>XL</sub> (7.8 mmI.D. × 30 cm, 5 μm) × 2 本、TSKgel G2000H<sub>XL</sub> (7.8 mmI.D. × 30 cm, 5 μm) × 2 本 (東ソー製) を連結して用いた。カラム温度は 40 °C、流速は 1.0 mL/min.、検出器は示差屈折率計 (RI) を用いた。分子量標準物質として標準ポリスチレン (東ソー製) を用いた。

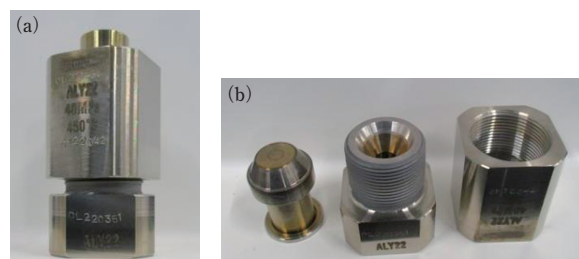
なお、PU-1 はペレット状の試料を、PU-2 はフォーム状試料をそのまま用い、凍結粉碎等の処理は行わなかった。

#### (2) アルカリ加水分解 (従来法)

PU-2 と溶媒、塩基触媒をステンレス製の反応容器に密閉し、160 °C に設定したオープン内で終夜加熱した。加熱後、容器をオープンから取り出し室温まで自然放冷し、分解液を回収した。回収した分解液中の成分をクロロホルムで抽出し、エバポレーター、窒素ガス風乾によってクロロホルムを除去することで、分解物を得た。

#### [3] 亜臨界分解-質量分析

上記亜臨界分解条件を一部改良した条件を用いて、



**Fig. 2** Photograph of the reaction vessel Overall (a) and disassembled view (b).

**Table 2** Polyurethane samples of mass spectrometry and conditions of degradation

Sample	Type	Isocyanate	Polyol	Form	Solvent	Temperature [°C]	Degradation time [h]
PU-3	Flexible foam	MDI	Polyether	Foam	Water/Pyridine	250	3
PU-4	Rigid foam	MDI	Polyether	Foam	Water/Pyridine	250	3
PU-5	TPU	MDI	Polyether	Pellet	Water/Pyridine	250	0.5
PU-6	TSU	MDI	Polyether	Block	Water/Pyridine	250	0.5
PU-7	TPU	HDI	Polyether	Pellet	Water	250	0.75
PU-8	TPU	HDI	Polycaprolactone	Pellet	Water	250	0.75
PU-9	TSU	MDI	Polycarbonate	Block	Water/Pyridine	210	0.5

亜臨界分解とそれに続く質量分析の検討を実施し、PU主原料をスクリーニング解析する手法の確立を試みた。亜臨界分解によりウレタン結合・エステル結合は切断される一方、エーテル結合は切断されないが、MSによるポリエステルポリオール等の定性を可能とするため、エステル結合を一部残存させる緩やかな条件で分解を行った。

試料 (PU-3 ~ PU-9) のうち、軟質フォーム (PU-3)、硬質フォーム (PU-4) 及び TSU 樹脂片 (PU-6, 9) は鋏で裁断してから、TPU ペレット (PU-5, 7, 8) はペレット状のまま反応容器に採取した。水または水/ピリジン混合溶媒を反応容器に加え密封後、容器をオープンで所定時間加熱して分解液を得た。試料毎の分解条件を Table 2 に示す。

亜臨界分解のフロー図を Fig. 3 に示す。得られた分解液に対して窒素ガス風乾を行い、溶媒を除去した。その後適量のメタノールで再溶解し、MALDI-TOF/MS (島津製作所製 MALDI-7090) 及び ESI-TOF/MS (BRUKER 製 compact) に供した。MALDI-TOF/MS のマトリックスは  $\alpha$ -シアノ-4-ヒドロキシけい皮酸 (CHCA) または 2,5-ジヒドロキシ安息香酸 (2,5-DHB) を、イオン化助剤にはヨウ化ナトリウム (NaI) を用いた。マトリックスとイオン化助剤は濃度が 10 : 1 となるように調製した。ESI-TOF/MS では測定液の溶媒をメタノール : 水 = 80 : 20 (vol.) に調製し測定した。測定は全てポジティブイオンモードで実施した。

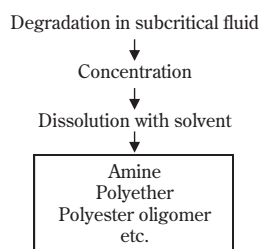


Fig. 3 Flowchart of a degradation in subcritical fluid

### 3. 結果と考察

#### [1] 亜臨界分解条件の検討 (HDI系)

試料として PU-1、溶媒に水を用い、加熱温度 250、270、300 °C、また、加熱時間を 1、2、3 時間と変化させ、分解反応を実施した。分解液の  $^1\text{H-NMR}$  測定より得られたスペクトルを Fig. 4 に示す。4 ppm 付近のエステル基、ウレタン基隣接  $\text{CH}_2$  由来ピークの強度減少をもとに、分解反応の進行を判断した。

250 °C では、未分解の PU と推測される不溶物が確認され、NMR スペクトル上においても前述の 4 ppm 付近のピークの残存が確認された。しかし、加熱時間を 3 時間とすることで当該ピークはほぼ消失したことから、分解が十分に進行したものと判断した。同様に 270 °C では 2 時間、300 °C では 1 時間で分解がほぼ完了したと判断した。

一方、1.7 ppm、3.6 ppm にテトラヒドロフラン (THF) 由来と考えられるピークが確認された。これは 1,4-BD が環化し生成したものと考えられる。250 °C 以上の分解条件下において、PU の樹脂組成によっては、予期しない副生成物が生じ得ることが示唆された。よって、今回検討した条件のうち、最も温度の低い「250 °C・3 時間」を以降の実験における基本の分解条件として用いた。

#### [2] 亜臨界分解条件の検討 (MDI系)

3.[1] で決定した分解条件を用い、PU-2 の亜臨界分解を行った。しかし、得られた分解液中には塊状の不溶物が確認され、この不溶物は水だけでなく有機溶媒にも溶解しなかった。このことから、不溶物は PU フォームの未分解物であると考えられた。分解反応が十分に進まなかった原因を調査するため、不溶物を回収後乾燥し、Py-GC/MS 測定に供した。得られたパイログラムを Fig. 5 に示す。スチレン (St)、メチレンジアニリン (MDA) のピークが強く検出され、前

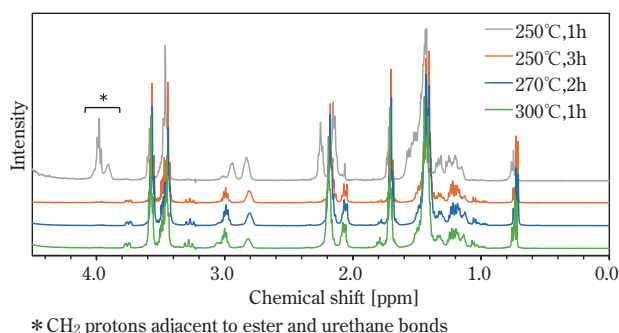


Fig. 4  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PU-1 degradation product

者は原料であるポリオールに含まれるスチレン (St)-アクリロニトリル (AN) 共重合体、後者は原料である MDI に由来すると考えられた。また、FT-IR 測定を行った結果を Fig. 6 に示す。アミン、ウレタン、ウレア結合 (N-H、C=O 結合) 由来と考えられるピークに加え、ポリエーテル (C-O 結合) 由来のピークも観測され、不溶物中には未分解の PU も含まれることが示唆された。

可溶分についても、乾固後 THF に再溶解し GPC 測定を実施した。比較のため、従来法 (アルカリ加水分解) により得た分解物の GPC 測定も実施した。分解物の分子量分布曲線を Fig. 7 に示す。解析の結果、亜臨界分解法と従来法で得られた分解物の分子量分布曲

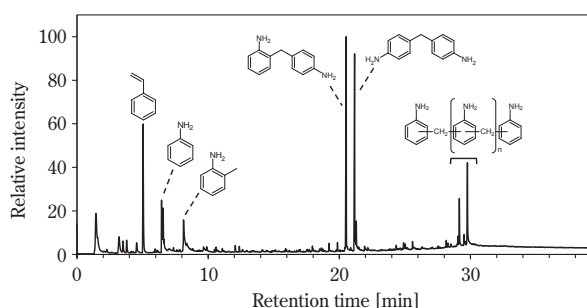


Fig. 5 Pyrogram of PU-2 degradation insoluble

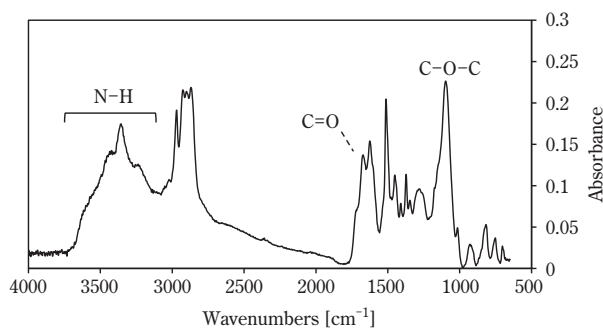


Fig. 6 IR spectrum of PU-2 degradation insoluble

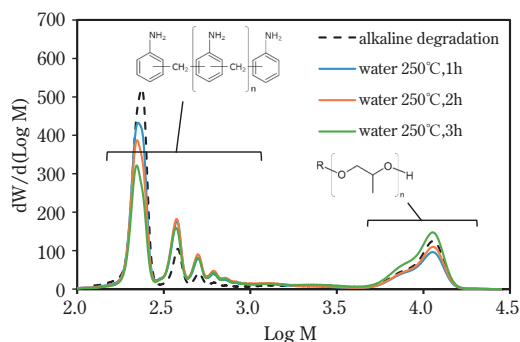


Fig. 7 Molecular-weight distribution curves of PU-2 degradation soluble part

線は一致せず、分解反応が十分に進んでいないことが確認された。

今回、反応溶媒として水を用いたが、St-AN 共重合体や、MDI 由来の分解物である MDA、及び PU は、いずれも水と親和性が低い成分と考えられる。これらが反応中に凝集体を形成し、凝集体内部では反応が十分に進行せず、未分解の PU が残存したものと推測した。

以上の考察より、反応溶媒と分解物の親和性を改善することで、凝集体の形成を抑制可能と考えた。そこで水に有機溶媒を混合し、有機物との親和性向上を試みた。混合する有機溶媒には水と混和し、かつ安定で分解物と反応しない性質が求められた。調査の末、従来より PU の化学分解手法の一つとして知られるピリジン分解法<sup>4)</sup>を参考に、水とピリジンの混合溶媒を用いた亜臨界分解を実施した。加熱温度は 250 °C、加熱時間は 0.5、3 時間とした。分解物の分子量分布曲線を Fig. 8 に示す。分解物は従来法と同等の分子量分布曲線を示し、不溶物の生成も解消された。加熱時間を 0.5 時間に短縮した場合も同様の結果が得られた。

以上の結果をもって、水とピリジンの混合溶媒による PU の亜臨界分解手法が確立された。亜臨界分解法は従来法 (アルカリ加水分解) と比較して反応時間が短くて済み、また分解物の分離操作が不要であることから、簡易法として有用であると考えられる。

### [3] 亜臨界分解-質量分析

Table 2 の分解条件で得られた各分解液に対し、質量分析による主原料のスクリーニング解析を実施した。

#### (1) ポリエーテルポリオールを使用した PU

軟質 PU フォーム (PU-3) 分解液の MALDI-TOF/MS スペクトルを Fig. 9 に示す。 $m/z$  7000 付近にブロードなピークが検出され、高分子量型ポリエーテル

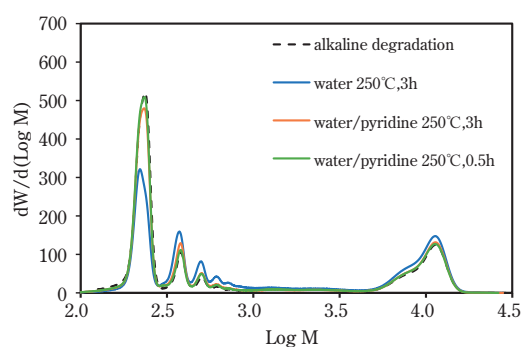


Fig. 8 Molecular-weight distribution curves of PU-2 degradation product (degradation with water/pyridine)

ポリオールが存在が示唆された (Fig. 9 (a))。また低分子領域ではMDA (2~4核体) 及びアニリンのイオンが検出され、イソシアネートとして polymeric-MDI の含有が示唆された (Fig. 9 (b))。イソシアネートはPU分解の過程でアミンに変化するため、MDIはMDAとなって検出されたものと考えられる。アニリンはMDI(MDA)の過剰分解によるものと推定された。分子量数千の高分子量型ポリオールが使用される軟質PUフォームの場合、ESI-TOF/MSよりも高分子化合物の検出に適したMALDI-TOF/MSの方がポリオール定性には適していると考えられる。

硬質PUフォーム (PU-4) 分解液のESI-TOF/MSスペクトルを Fig. 10 に示す。図中に記号で記したように、シュクロース、トリエタノールアミン、トルエンジアミン、ジエチレングリコール、プロピレングリコールを開始剤とするポリエーテルポリオールの存在が示唆された。また検出イオンの間隔から、アルキレンオキサイド種はプロピレンオキサイド (PO) であると推測された。ポリオール類は主にナトリウム付加イオン及びプロトン付加イオンとして検出された。更にMDAのイオンが検出され、イソシアネートとし

てMDIが使用されていることが推測された。

TPU (PU-5) 分解液のMALDI-TOF/MSスペクトルを Fig. 11 に示す。ポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMG) のイオンと、MDI由来のMDAのイオンが検出された。

亜臨界分解条件ではウレタン結合は切断されるもののエーテル結合は切断されないため、ポリエーテルポリオールは原料そのままの形で検出されたものと考えられる。

## (2) ポリエステルポリオールを使用したPU

縮合反応によって形成されるエステル結合は、本亜臨界分解条件において切断される (3.[1] 参照)。PU原料のポリエステルポリオールがカルボン酸とグリコールまで分解されると、マトリックス由来イオンとの重複 (MALDI-TOF/MS) や一部低分子イオンの検出の困難さ (ESI-TOF/MS) から、質量分析によるスクリーニング解析が困難になることが予想された。そこで分解条件を緩和することで分解を途中で止めることにより、分解を免れたオリゴマーのイオンから定性が可能か検討を行った。

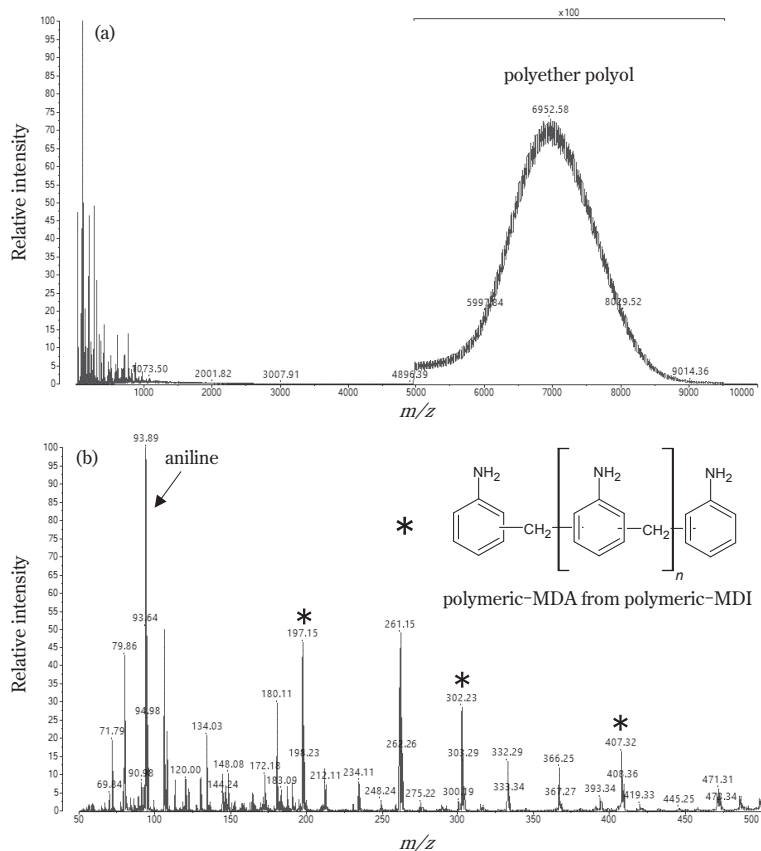
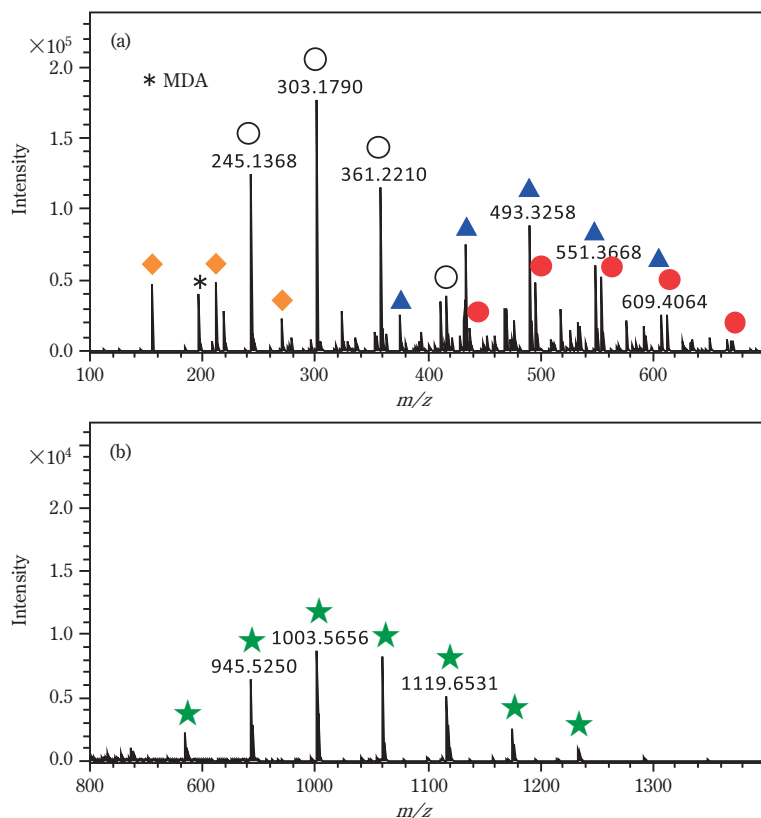
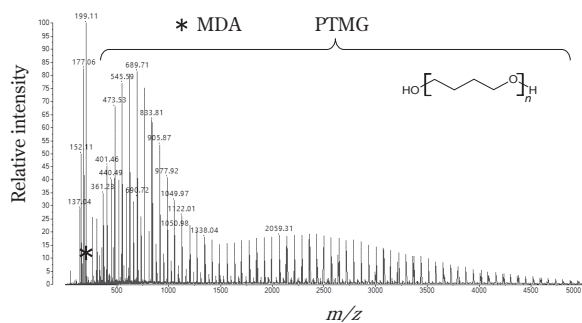


Fig. 9 MALDI-TOF/MS spectra of PU-3  
MS spectrum  $m/z$  0-10000(a),  $m/z$  50-500(b).  
Relative intensity in  $m/z$  5000-9500 is expanded 100 times.



**Fig.10** ESI-TOF/MS spectra of PU-4  
 MS spectrum  $m/z$  100-700(a),  $m/z$ 800-1400(b).  
 Terminal structures were assigned as diethylene glycol(○),  
 toluenediamine(▲), triethanolamine(●), propylene glycol(◆), sucrose(★).  
 Alkylene oxide types were assigned as propylene oxide(PO).



**Fig.11** MALDI-TOF/MS spectrum of PU-5  
 (PTMG:polytetramethylene ether glycol)

TSU (PU-6) 分解液の ESI-TOF/MS スペクトルを Fig. 12 に示す。主に 3 系列のイオンが検出され、図中に記したように質量からアジピン酸とエチレングリコールから成るポリエステルと帰属された。アジピン酸が 1 つ余分に残存した系列とエチレングリコールが 1 つ余分に残存した系列のイオンも検出された。これらのイオンの間隔から、ポリエステルポリオール の構成成分を定性可能と考えられた。

同じくポリエステルポリオールを使用した PU で、

イソシアネートとして脂肪族の HDI を用いた TPU (PU-7) について検討を実施した。分解液の ESI-TOF/MS スペクトルを Fig. 13 に示す。ポリエステル成分については PU-6 と同様に、検出イオンの間隔から帰属が可能であった (アジピン酸と MPD)。また、HDA のイオンが検出され、イソシアネートとして HDI の使用が推定された。

### (3) ポリカプロラクトンポリオールを使用した PU

ポリカプロラクトンポリオールは  $\epsilon$ -カプロラクトンを開環重合して合成されるポリオールで、エステル結合を主鎖に含む。そのためポリエステルポリオールと同様の分解手法で検討を行った。TPU (PU-8) 分解液の ESI-TOF/MS スペクトルを Fig. 14 に示す。ポリカプロラクトンオリゴマーに相当するイオンや、末端に HDA を残したオリゴマーのイオンが検出された。また HDI 由来の HDA のイオンも検出された。

Fig. 13、14 に示す通り、ESI-TOF/MS では HDI 由来の HDA イオンが検出可能であるが、MALDI-TOF/MS では HDA イオンは不検出となった (データ未記載)。これは HDA が比較的高い蒸気圧を持つことから、

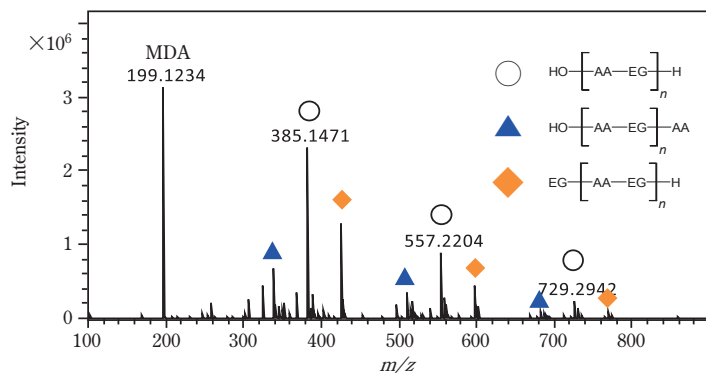


Fig.12 ESI-TOF/MS spectrum of PU-6  
(AA:adipic acid, EG:ethylene glycol)

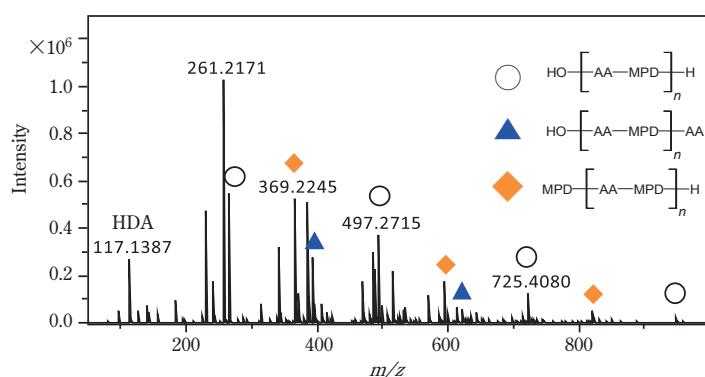


Fig.13 ESI-TOF/MS spectrum of PU-7  
(AA:adipic acid, MPD:3-methyl-1,5-pentanediol)

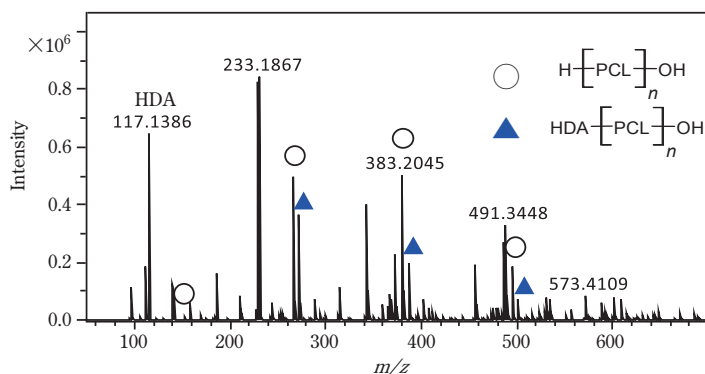


Fig.14 ESI-TOF/MS spectrum of PU-8  
(PCL:polycaprolactone)

イオン化時に真空状態となる MALDI-TOF/MS では気化してしまうためと推測された。

#### (4) ポリカーボネートポリオールを使用した PU

ポリカーボネートポリオールは分子内にカーボネート結合を含むポリオールで、ポリ炭酸エステルの別名の通りポリエステル的一种である。従って(3)同様、

ポリエステルポリオールの分解手法を適用した。TSU (PU-9) 分解液の ESI-TOF/MS スペクトルを Fig. 15 に示す。分解温度をやや低めの 210 °C とすることで、カーボネート結合を一部残したオリゴマー由来のイオンを検出した。検出イオンの質量から、アルカンジオール成分は 1,6-ヘキサンジオール、イソシアネートは MDI と推定された。



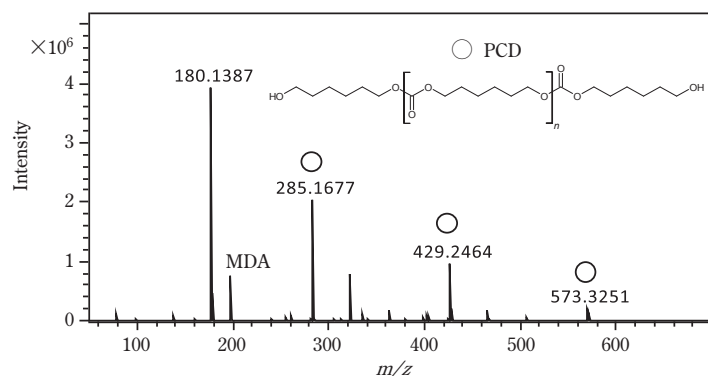


Fig.15 ESI-TOF/MS spectrum of PU-9  
(PCD:polycarbonatediol)

#### 4. まとめ

本研究では、PU 構造解析における前処理工程の簡略化を目的に、まず亜臨界分解の技術構築を試みた。

はじめにポリエステル型 PU エラストマー (HDI 系) を試料とし、水を溶媒に用いる亜臨界分解条件を決定した。また PU フォーム (MDI 系) について、水にピリジン混合して分解物と反応溶媒の親和性を向上させることで凝集物の形成を抑制し、従来のアルカリ加水分解法と同等の分解物を短時間で得る手法を確立した。

次に各種 PU の亜臨界分解と分解液の質量分析により、分解条件を最適化することで PU 原料 (イソシアネート種、ポリオール種) の定性が可能となった。ポリエーテルポリオールを使用した PU では、イソシアネートから変化したアミンとポリエーテルポリオールが検出された。ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオールを使用した PU では、分解条件を緩和しエステル結合を一部残すことでオリゴマーイオンを検出でき、構成成分の定性が可能となった。

従来のアルカリ加水分解法では、長い加熱時間に加え、分解物と酸・塩基試薬の分離操作等、分析を行うまでに長く煩雑な工程を経る必要があった。しかし今回確立した亜臨界分解法は、短時間で分解物が得られるうえ、分解液を希釈後そのまま分析可能、あるいは乾固後に有機溶媒に再溶解するだけで分析可能であり、PU 樹脂の迅速な構造解析のための有用な技術であると考えられる。今後、更なる分解条件の最適化や、PU 以外のポリマーへの応用が期待される。

#### 5. 謝辞

本研究においては、東ソー株式会社 石化・高分子研究センター ウレタン研究所 機能性フォーム第 1 G、エラストマー G の方々に多大なご協力をいただきました。この場を借りて深く御礼申し上げます。

#### 6. 参考文献

- 1) 新版 高分子分析ハンドブック (社)日本分析化学会 高分子分析研究懇談会編、1032-1033 (1995)
- 2) N. Kato, M. Harada, 日本接着学会誌, **40**(6), 234-240 (2004)
- 3) P. J. Corish, *Analytical Chemistry*, **31**(8), 1298-1306 (1959)
- 4) S. Yonemori, H. Sasakura, K. Taguchi, *Bunseki Kagaku*, **41**(12), 655-658 (1992)
- 5) M. Goto, *Kobunshi*, **57**(5), 354-357 (2008)
- 6) T. Sugeta, S. Nagaoka, K. Otake, T. Sako, *Kobunshi Ronbunshu*, **58**(10), 557-563 (2001)

