

高分子材料および複合材料の劣化要因総合解析

生井 勝康 (株)三井化学分析センター
材料物性研究部物性解析グループ グループリーダー

1 はじめに

高分子材料の劣化要因として、光、熱、酸素、化学物質、摩擦、力・応力など、様々な因子が関わっている。これらの劣化要因は、高分子材料の主成分となる材料、及び、フィラー、架橋剤、重合開始剤などの副資材、顔料、帯電防止剤などの添加剤に影響を与える。劣化の要因として、それぞれ単独の因子だけでなく、熱+酸素による酸化劣化など、複合的に影響してくるケースが、実際には多くなっている。劣化によって大きく変化してくるものとして、分子構造、組成、物性などが挙げられる。それぞれ、分子構造であれば、分子量変化、官能基の生成(酸化劣化など)など、組成変化であれば、変性物の生成、添加剤・金属成分の溶出など、物性変化であれば、硬化・軟化・脆化などがある。更に、架橋密度や結晶化度、各種機能の低下・喪失などにも、着目していく必要がある¹⁾。

実際に、高分子の劣化メカニズムを理解するためには、劣化要因や劣化の種類が多岐に渡っていることから、様々な変化点に着目していくことが重要で、一般的なアプローチ方法に加えて、構造や物性を総合的に評価する必要がある。例えば、ポリプロピレン (PP) の熱による劣化と紫外線などの光による劣化では、ラジカルの発生様式が異なる。熱による場合は、ラジカルは、全体で発生するのに対して、紫外線などの光による場合は、ラジカルは照射面から内部にかけて減少していくため、表層部での劣化は顕著になるものの、材料内部までは劣化は進んでいない場合が多い。このような場合には、断面方向にて、表層から内部に掛けて、評価する必要がある。仮に、表層の劣化層の厚みが数 nm 程度であったと

しても、接着性や粘着性などの機能性に影響を与える。このようなケースにおいて、実際に起こっている現象を評価していくためには、空間分解能が nm スケールで評価出来る手法が必要となってくる。我々のグループでは、これまでに、局所領域評価技術を用いて、高分子材料表面、或いは、高分子材料自体の劣化解析に活用して、総合解析を実施してきた²⁻⁴⁾。

金属樹脂接合材、繊維強化プラスチック材などの複合材では、金属樹脂、繊維樹脂など異種材料間の密着性が物性に影響してくるため、劣化により、異種材界面の密着性不良や界面強度不良が生じる可能性があり、界面付近での物性・構造・組成の評価が重要となる。例えば、繊維樹脂界面の評価として、一般的には、界面せん断強度試験が知られており、マイクロドロップレット試験やプッシュアウト試験などが挙げられるが、前者は、樹脂玉形状や作り方などにも依存しやすい点、後者は、試験片の厚さや樹脂自体が劣化しているとその状態に依存しやすいといった点があり、安定した評価結果を得るのが難しい。

このような金属樹脂界面、繊維樹脂界面などの異種材界面での評価において、試料へのダメージを抑えた形で測定断面を作製する必要はあるものの、局所領域評価技術を用いて、異種材界面の密着性などを評価することができる^{5,6)}。

本稿では、高分子材料および複合材料の劣化要因解析を行った事例として、以下の内容を取り扱うことにする。

- ① 炭素繊維強化プラスチック (CF/ 熱硬化性樹脂) 耐候性試験 (光+熱+酸素) による劣化要因解析 (2章)
- ② ガラス繊維強化プラスチック (GF/PP) の熱 (+

酸素)劣化要因解析(3章)

③リサイクルプラスチックの衝撃特性向上要因のメカニズム解析(4章)

これらに関して、実際の評価事例を基に紹介する。

2章では、熱硬化性樹脂を用いた炭素繊維強化プラスチックの耐候性試験(光+熱+酸素)を実施し、局所領域評価技術により、劣化の要因解析を行った事例を紹介する。

3章では、ガラス繊維強化プラスチック(GF/PP)を大気中で熱劣化させたものに関して、熱劣化試験前後での物性評価(曲げ試験)と熱劣化の要因解析として、分子量分布やIR測定などを実施した。また、表層から内部に掛けての評価も実施するため、AFMフォースカーブ法を用いた局所の弾性率測定、局所の元素分析が可能なSTEM-EELS測定により、劣化のメカニズム解析をした事例を紹介する。

4章では、実際の使用により、熱や光など、様々な要因による履歴を受けたリサイクルプラスチックに観点も充てる。PPのマテリアルリサイクルによるリサイクルプラスチックに関して、バージン材相当の材料と衝撃特性をアイゾット衝撃試験により比較したところ、リサイクルプラスチックの方が、23℃での衝撃強さが高くなり、耐衝撃性が向上する傾向がみられた。その要因解析を、AFM-IRを用いた局所の組成分析やAFMフォースカーブマッピング測定を用いた局所の物性評価(弾性率

マッピング)により評価した事例を紹介する。

炭素繊維強化プラスチック(CF/熱硬化性樹脂)耐候性試験(光+熱+酸素)による劣化要因解析⁷⁾

エポキシ系、ウレタン系の熱硬化性樹脂を用いた炭素繊維強化プラスチックをモデルサンプルとして、耐候性試験を実施した。耐候性試験では、材料全体よりも、照射面での劣化が起こりやすい。そこで、最表面から内部の断面方向において、局所領域評価技術(AFM-IR, SPM(AFMフォースカーブ法を用いた表面弾性率))を用いて、劣化解析を行った。

試料として、いずれも、熱硬化樹脂と炭素繊維との複合材を使用し、CF/熱硬化性樹脂A(エポキシ系樹脂)、CF/熱硬化性樹脂B(ウレタン系樹脂)で耐候性試験を実施し、耐候試験前後で、引張試験を実施した。その結果を図1に示す。

耐候性試験は、JIS K 7350-2に準拠した形で実施し、照射時間1500時間(500時間で1年相当)で行った。光源としてキセノンランプを用いて、条件は、照度:180 W/m²、ブラックパネル温度:63℃で実施した。また、降雨を有として、120分間中18分間の間隔で水噴霧する形で行った。

1500時間の耐候性試験後でも、耐候性試験前と比較して、引張強さ、引張弾性率に違いは見られず、材料全

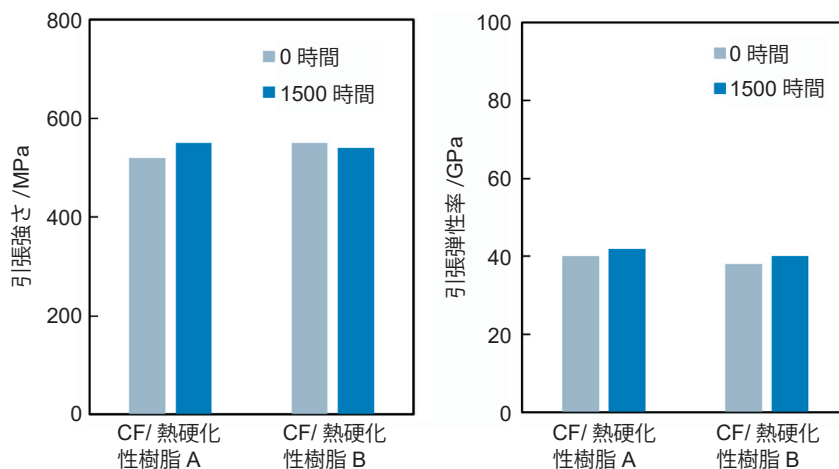


図1 耐候性試験前後での引張強さと引張弾性率(0時間, 1500時間)

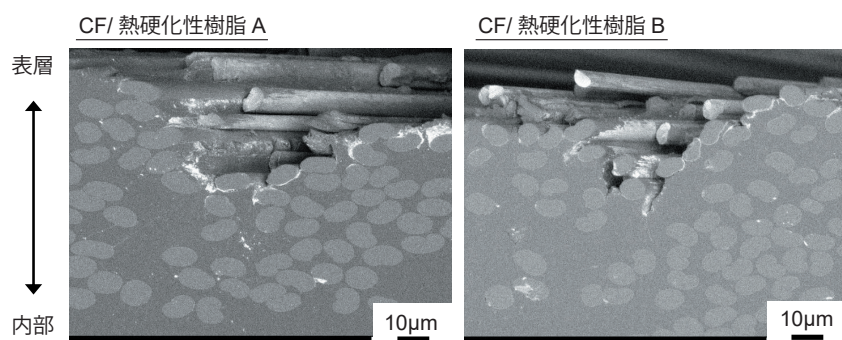


図2 耐候性試験 1500 時間後での断面 SEM 像

体では、物性値の低下は見られなかった。耐候性試験では、材料の最表面でのみ劣化が起こっている可能性があるため、最表面から内部にかけて評価を実施した。耐候性試験後 1500 時間の試験片で断面を作製し、SEM 観察を実施した結果を図 2 に示す。なお、断面作製は、引張試験片の中央部からサンプリングし、イオンミリング法により断面を作製した。

いずれの場合も、1500 時間の耐候性試験後には、最表面の熱硬化性樹脂が揮発して、炭素繊維表面が露出している様子が観察された。炭素繊維が露出している範囲としては、厚み方向から、30～50 µm 程度であった。一方で、内部の方を見ると、炭素繊維と樹脂は密着しているように観察された。これらの結果より、表層のみ劣化が起こっていると考えられる。

続いて、耐候性試験による試験片表面、及び、内部の物性への影響を明らかにするため、1500 時間の耐候性試験後の試験片を用いて、AFM フォースカーブ法による局所領域での表面弾性率測定を実施した。測定面の作製は、試験片表層を樹脂で包埋して、試料へのダメージが少ないクライオ-イオンミリング法を用いた。CF/熱硬化性樹脂 A、及び、CF/熱硬化性樹脂 B の耐候性試験 1500 時間後の断面において、表面付近と内部での樹脂部分の表面弾性率を測定した時の結果を図 3 に示す。測定箇所は、図 3 左図のレーザー顕微鏡写真に示した。

CF/熱硬化性樹脂 A では、表面付近と内部の樹脂部分において、表面弾性率に違いは見られなかった。一方で、CF/熱硬化性樹脂 B では、表面付近と内部の樹脂部分において、傾向が異なり、表面付近の樹脂部分の表面弾性

率の方が、低くなる傾向であった。以上から、CF/熱硬化性樹脂 B では、表面付近で低分子量化が起こり、表面弾性率が低下したものと推測された。

続いて、耐候性試験前後での試験片の表層部分に関して、樹脂部における組成変化を明らかにするため、AFM-IR 測定を実施した。AFM-IR は、Bruker 社製の Anasys Nano IR 2 を使用した。なお、試験片作製は、耐候性試験前後の試験片で実施し、方法は、AFM フォースカーブ法による表面弾性率測定の時と同様に行った。図 4 に、CF/熱硬化性樹脂 A、CF/熱硬化性樹脂 B の耐候性試験前後での試験片断面表層付近の AFM-IR スペクトルを示す。CF/熱硬化性樹脂 A の耐候性試験後では、酸化によって生じたと推測されるカルボニル基由来のピーク (1716 cm^{-1} 付近) の強度が増大 (図 4 ①) しており、表面付近において酸化劣化の進行が示唆された。

一方で、CF/熱硬化性樹脂 B の耐候性試験後では、ウレタン結合の C=O 伸縮に由来するピーク (1730 cm^{-1} 付近) の強度が減少 (図 4 ②) しており、ウレタン結合の主鎖の開裂が生じているものと考えられ、表層において樹脂の分解が起こっていることが示唆された。この結果は、CF/熱硬化性樹脂 B では、耐候性試験後に、表面付近の樹脂部分の表面弾性率が低下した傾向と一致した。

熱硬化性樹脂を用いた CFRP 材料に関して、耐候性試験を実施したところ、劣化は、材料全体ではほとんど起こっていないが、表層では、劣化が起こっていることが分かった。AFM-IR、SPM を用いた局所領域評価技術により、CF/熱硬化性樹脂 A では、表層と内部において、

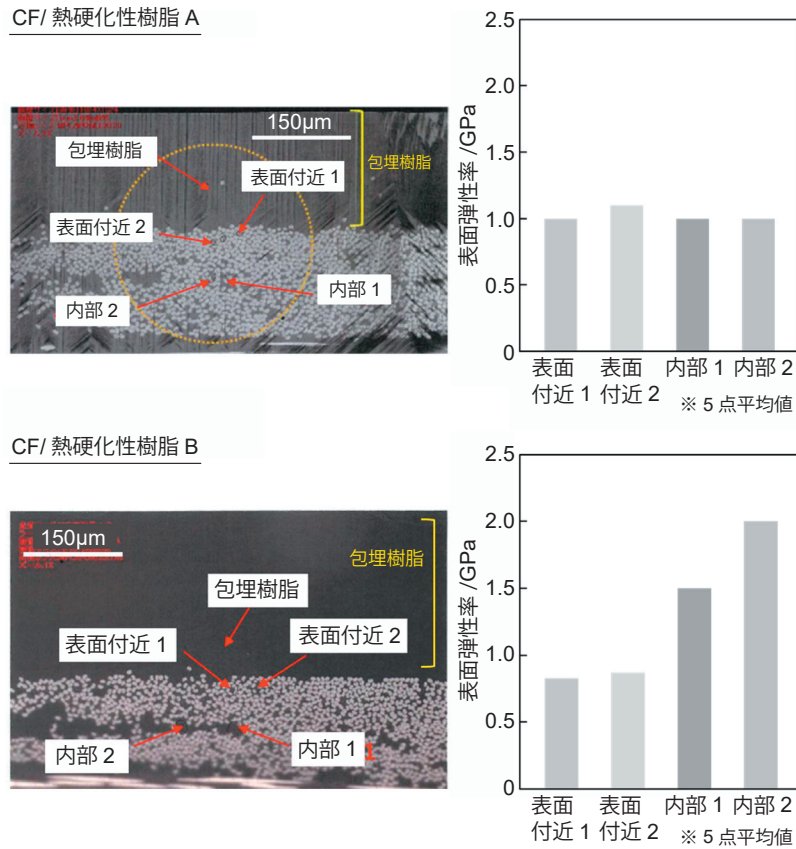


図3 熱硬化性樹脂 A/CF (上段), 熱硬化性樹脂 B/CF (下段) の耐候性試験 1500 時間後の試験片断面での AFM フォースマップ法による表面弾性率 (レーザー顕微鏡により観察した測定位置を示す。)

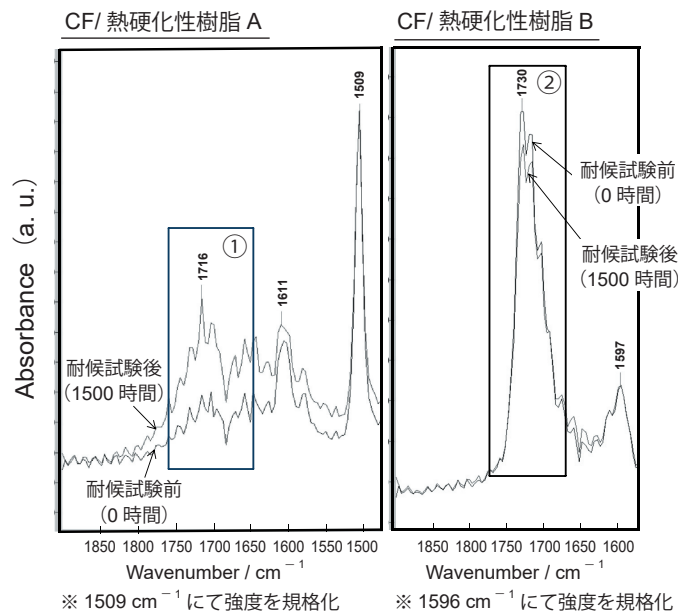


図4 耐候性試験前後での試験片断面表層付近の AFM-IR スペクトル

物性には影響していないものの、酸化による劣化が起きていることが示唆された。一方で、CF/熱硬化性樹脂 B では、表層と内部で物性に違いが見られ、表層での物性低下は、分解による劣化が影響しているものと推測された。

3 ガラス繊維強化プラスチック (GF/PP) の熱 (+酸素) 劣化要因解析⁸⁾

ガラス繊維 (GF) / 熱可塑性樹脂 (PP) の熱老化試験を実施し、熱老化試験前後での物性、構造、組成を評価した。ここでは、繊維樹脂界面付近での物性、構造、組成の解析が可能な局所領域評価技術 (STEM-EELS, SPM (AFM フォースカーブ法を用いた表面弾性率)) を活用して、GF/PP の界面付近での評価に着目し、熱劣化メカニズムについて考察した。

GF50%含有のホモ PP を試料 (GF/PP) として、空气中、140 °C の条件で熱老化試験を実施した。熱老化時間は、0 hr, 48 hr, 96 hr, 192 hr, 408 hr, 792 hr, 1008 hr, 1512 hr の 8 条件とした。熱老化試験前後で、物性試験として、曲げ試験を実施し、物性試験後の試験片で断面 SEM, IR, GPC, XRD といった各種分析を行った。

熱老化試験前後での GF/PP における曲げ強度、全結晶化度、数平均分子量 (Mn)、酸化劣化に起因するカルボニル (C=O) の IR 吸収強度の結果を図 5 に示す。なお、曲げ強度は、曲げ強度保持率 ((熱老化時の物性値) / (熱老化前の初期の物性値) × 100) として、プロットしている。

熱老化初期に関して、曲げ試験では熱老化試験初期の 48 hr で僅かに曲げ強度は低下し、結晶化度は上昇する傾向がみられた。熱老化時間 408 hr から 792 hr の間では、曲げ強度は大きく低下し、物性の変化がみられた。一方で、IR より、酸化劣化に起因するカルボニルの吸収強度は大きく増加し、GPC より、数平均分子量は大きく減少した。以上から、熱老化時間 408 hr から 792 hr の間で、分子鎖の切断による低分子量化と酸化劣化の進行が示唆された。

衝撃特性を見るため、アイゾット衝撃試験を実施したところ、曲げ試験と同様の傾向がみられ、衝撃エネルギーの保持率は、熱老化時間 408 hr から 792 hr の間で、大きく低下することが分かった。図 6 に、アイゾット衝撃試験後の試験片において、破断面の SEM 観察により破面解析をした結果を示す。

物性が大きく変化した熱老化時間 408 hr と 792 hr での破断面の観察において、破壊形式に違いが確認された。熱老化時間 0 hr と 408 hr では、繊維の周りに樹脂残りが見られ、樹脂側の繊維が抜けた跡は凹凸が大きく、樹脂が延性破壊していることが分かった。一方で、熱老化時間 792 hr では、繊維上に樹脂残りはほとんどなく、樹脂側の繊維が抜けた跡は平坦になっていて、繊維と樹脂の界面で綺麗に剥離している界面剥離であることが分かった。

図 7 に、熱老化時間 0 hr, 408 hr, 792 hr の試験片の断面 SEM 観察と断面 TEM 観察の結果を示す。熱老化時間の増加とともに、内部クラックが発生し、内部ク

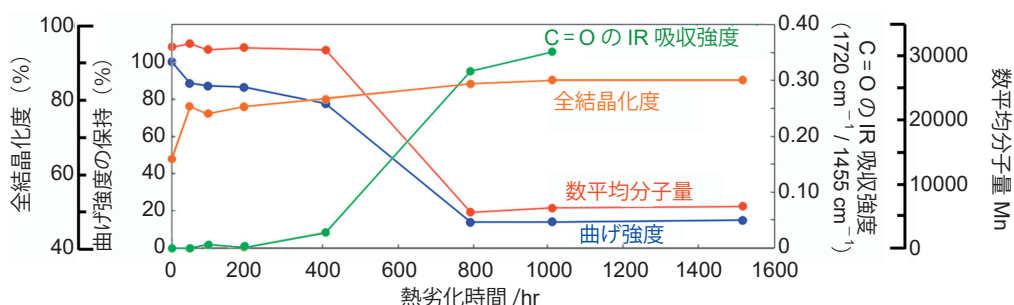


図 5 熱老化時間に対する曲げ強度、全結晶化度、数平均分子量 (Mn)、酸化カルボニル IR 吸収強度

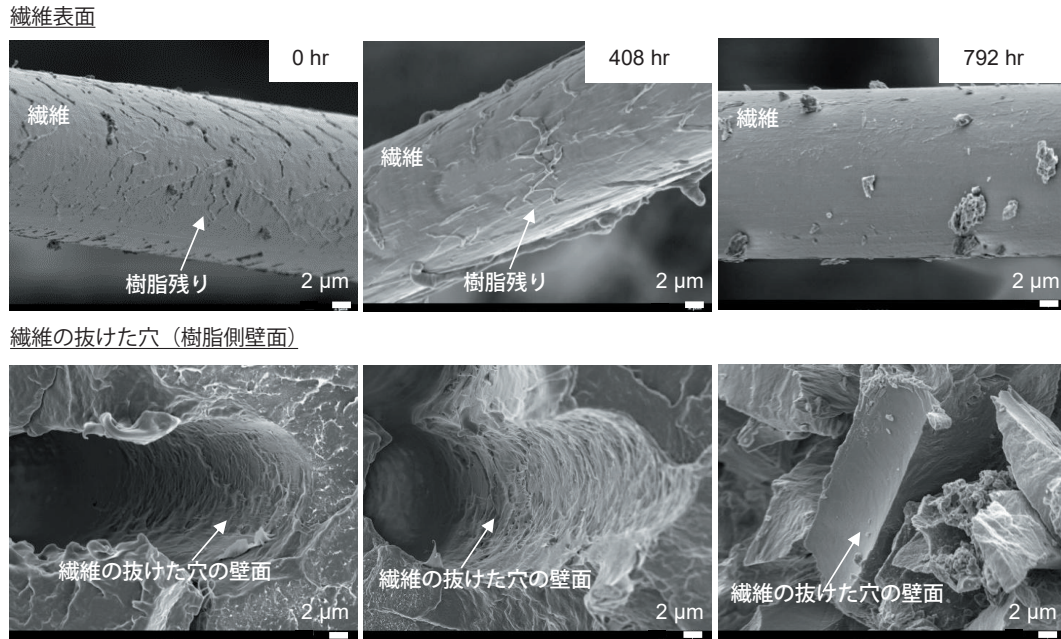


図6 アイゾット試験後の試験片の破面解析
(熱老化時間：0 hr, 408 hr, 792 hr)

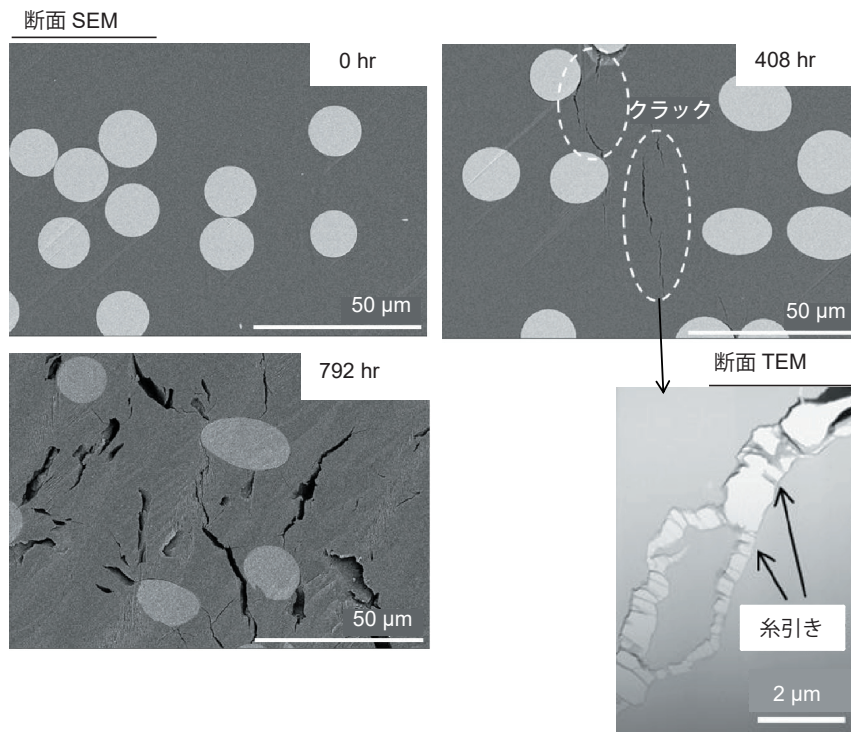


図7 熱老化試験前後での断面 SEM 観察と断面 TEM 観察
(熱老化時間：0 hr, 408 hr, 792 hr)

ラックが拡大していく傾向が見られた。実際に、熱老化時間 0 hr, 408 hr の試験片で、窒素ガス吸着測定により、比表面積を測定すると、熱老化時間 408 hr では、熱老化時間 0 hr の時よりも、比表面積が大きくなり、クラックの形成が示唆された。熱老化時間 408 hr に関して、クラックの部分断面 TEM により、更に拡大して評価すると、樹脂の糸引きが確認された。

続いて、クラックが形成された部分や糸引きの部分での樹脂の酸化状態を局所で確認するために、STEM-EELS による評価を行った。ここで、熱老化時間 408 hr の試験片を用いて、図 7 の断面 TEM 像で観察されたようなクラック部分に着目して、クラック付近のエネルギー損失スペクトルと多変量解析による各成分のマッピング像を、STEM-EELS にて測定した結果を図 8 に示す。多変量解析によって各成分に分離し、それぞれを第一成分、第二成分、第三成分とした。第一成分は、クラックの壁や糸引き部分に偏在していることが確認された。また、エネルギー損失スペクトルから、第一成分では、530 eV 付近のピーク (O 1s) が見られていることから、酸素由来のものが存在していることが確認され、樹脂 (PP)

部分の酸化劣化によるものと推測される。一方で、第三成分で観察されているものは、前処理由来のものと考えられる。

以上より、クラック近傍や糸引きの部分に酸素原子が偏在したことから、酸化劣化は、クラック部分より進行していることが示唆された。

繊維樹脂界面付近での局所の物性を評価するため、AFM フォースカーブ法により、熱老化時間 0 hr と熱老化時間 408 hr の試験片において、断面を作製し、表面弾性率を測定した結果を図 9 に示す。それぞれ、繊維樹脂界面付近の樹脂部分 (1)、繊維から離れた樹脂部分 (2)、クラック近傍の樹脂部 (熱老化時間 408 hr のみ; (3)) にて、表面弾性率を測定した。なお、測定箇所に関しては、熱老化時間 408 hr の試験片断面のレーザー顕微鏡像を参考までに示す。

熱老化時間 0 hr での (1) と (2) の表面弾性率は、2.5 GPa 程度であったのに対して、熱老化時間 408 hr での (1) と (2) の表面弾性率は、3.0 GPa 程度で、若干高くなった。一方で、クラック近傍部の樹脂部 (3) では、1.5 GPa と (1) と (2) の表面弾性率の半分程度まで低

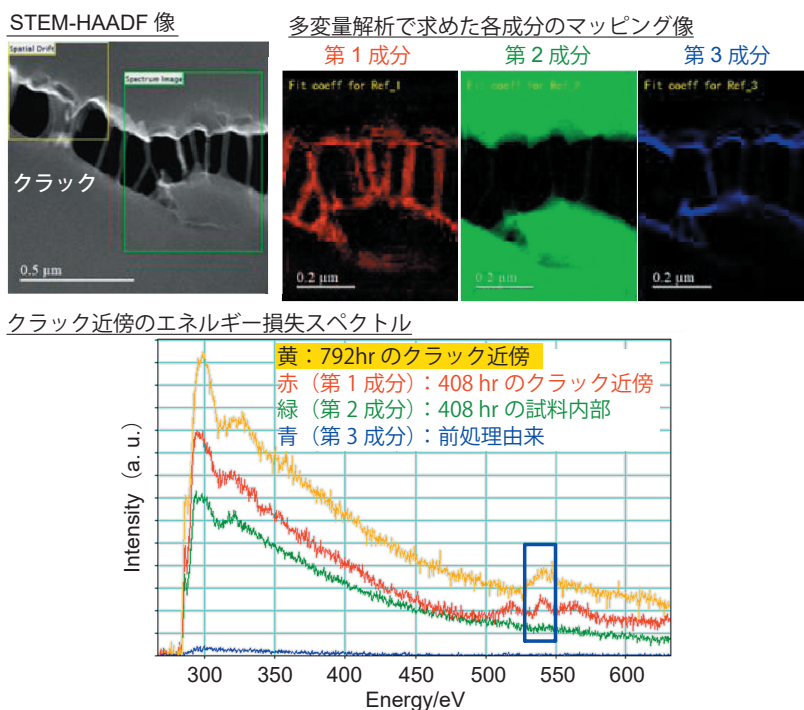
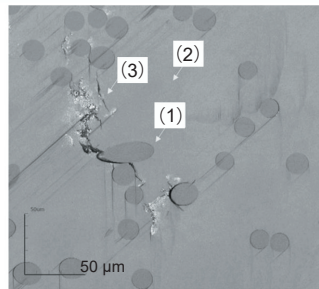


図 8 熱老化時間 0 hr と熱老化時間 408 hr での STEM-EELS による各成分のマッピング像とエネルギー損失スペクトル

レーザー顕微鏡写真
(熱老化処理 408 hr 測定箇所)



表面弾性率測定結果

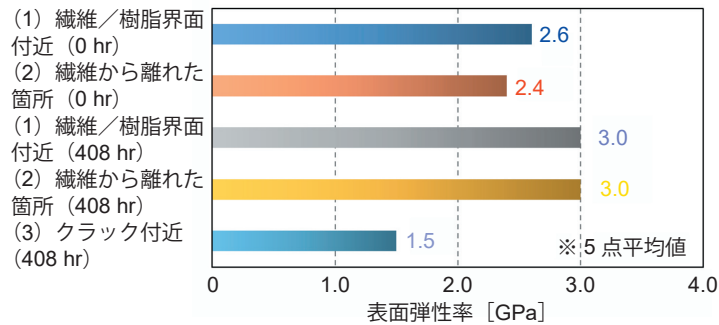


図9 熱老化時間 0 hr と熱老化時間 408 hr での AFM フォースカーブ法による表面弾性率 (上段は、測定箇所のレーザー顕微鏡像)

くることが分かった。以上より、クラック近傍では、樹脂部分の酸化劣化が進行し、酸化劣化による結晶化度の低下や主鎖の切断などによる低分子量化が起こり、ガラス繊維と樹脂間での界面物性の低下が起こったものと考えられる。

以上の結果から、140℃での熱老化試験によるGF/PP樹脂の熱劣化メカニズムを以下のように推測した。まず、熱老化初期の段階で樹脂の結晶化度が増加し、徐々にガラス繊維とPP樹脂との界面でPP樹脂の収縮が増加して、クラックが形成する。続いて、クラックの形成に伴い、空気が試料内部に流入し、クラック近傍にて酸化劣化が促進される。また、酸化劣化によるPP樹脂の低分子量化、及び、クラックの進展により、繊維樹脂界面で、凝集破壊や界面破壊が起こりやすくなることで、各種物性が低下したものと考えられる。

このように、局所領域評価技術を用いて、総合的に評価することで、GF/PPの熱老化試験での劣化メカニズムを理解することができた。

4 リサイクルプラスチックの衝撃特性向上要因のメカニズム解析

一般的に、リサイクルプラスチックでは、バージンのプラスチックよりも、使用環境などによって、熱や光など様々な劣化要因の履歴を受けているので、引張強度や衝撃強度などの機械物性が大きく低下していることがほとんどである。一方で、樹脂が回収されたときの状態によって、成形された材料の物性に影響してくる。例えば、ある飲料容器由来のPPのマテリアルリサイクル材では、室温での衝撃特性が、バージン相当品よりも高い傾向を示すケースも見られた。

ここでは、室温での衝撃特性が、バージン相当品よりも高い傾向を示した飲料容器由来のPPのマテリアルリサイクル材において、局所領域評価技術 (TEM, SPM (AFM フォースカーブ法を用いた表面弾性率), AFM-IR) を用いて、要因解析を実施した。

飲料容器由来のPPのマテリアルリサイクル品と、比較として本リサイクル品のバージン相当品と思われるブロックPPを用いて、ISO多目的片を作製した。図10

に、飲料容器リサイクル品とバージン相当品において、アイゾット衝撃試験により、衝撃強さを測定した結果を図 10 に示す。低温領域では、衝撃強さはほとんど変わらなかったものの、23 °C では、飲料容器リサイクル品の方が、バージン相当品よりも、衝撃強さは高くなることが分かった。

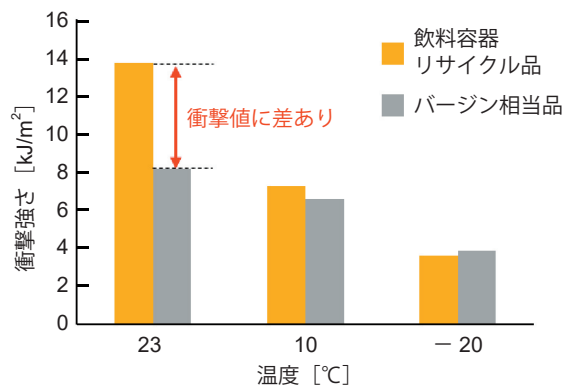


図 10 シャルピー衝撃試験結果 (23 °C, 10 °C, -20 °C)

ここで、23 °C での衝撃強さに違いが見られた要因を調べるため、TEM による局所領域での評価を実施した。シャルピー衝撃試験後の試験片から切片を作製し、TEM 観察を実施した。その結果を図 11 に示す。

図 11 上段の低倍率像から、飲料容器リサイクル品は、バージン相当品よりも、島相は細かく分散していて、島

相が多いことが確認された。以上より、応力が全体に分散しやすい構造であるものと推測された。図 11 下段の高分解能観察像から、バージン相当品は、通常のブロック PP の構造 (コアシェル構造) を有していることが分かった。一方で、飲料容器リサイクル品は、海相が PP、島相は PE がメインとなり、PE 相が薄いゴム相を取り囲んでいる様子が観察された。また、飲料容器リサイクル品のゴム相には、EPR の他に SEBS も確認された。

ここで、飲料容器リサイクル品の組成分析を実施し、主成分 PP の他に、PE の比率が高く、DSC による融点、結晶化温度測定から、PE は HDPE であると推測された。また、高温 LC 法の一つで溶媒組成は変えずカラム温度のみを変化させる温度グラジエント法 (TGIC 法; Thermal Gradient Interaction Chromatography)^{9,10)} を用いて、組成分布を調べたところ、飲料容器リサイクル品では、バージン相当品よりも、PE が約 8 倍多く入っていることが分かった。表 1 に、各組成比率を示す。恐らく、PP 製や PE 製のキャップが混在した状態で市場から回収され、分別し切れずにリサイクル材に加工されたものと推測できる。ゴム、及び、PE は連続相に対して分散相 (島相) として存在するため、その合計比率が高くなると分散相の体積分率が増え、結果として島相が多くなったものと考えられる。

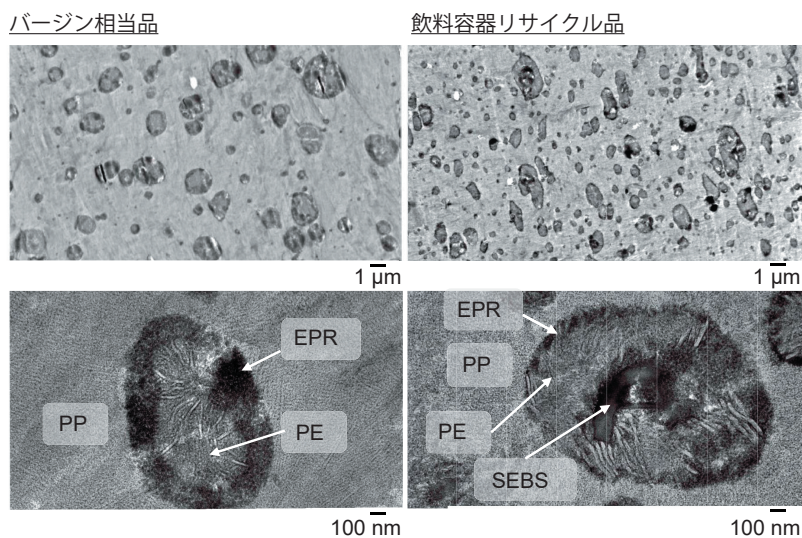


図 11 飲料容器リサイクル品とバージン相当品の TEM 観察結果 (上段: 低倍率像, 下段: 高倍率像)

表 1 飲料容器リサイクル品とバージン相当品の組成

試料名		飲料容器 リサイクル品	バージン 相当品
成分 比率 (wt%)	- 20℃非保持成分	1.6	1.5
	ゴム	8.0	11.3
	PP	73.5	85.0
	PE	16.8	2.2

アイゾット衝撃試験後の試験片から切片を作製し、AFM フォースカーブ法により得られた局所領域での弾性率マッピング像を図 12 に示す。黒っぽく見えている部分は、弾性率が低くなっている部分で、弾性率の低いゴム部分と推測される。飲料容器リサイクル品は、バージン相当品に比べて、微分散している島相に PE が多く存在し、ゴム層を取り囲んでいるような構造が確認された。飲料容器リサイクル品では、島相での弾性率が高く、硬くなっている傾向が見られた。硬くなった原因として、PE (HDPE) が有効的に機能したものと推測された。

図 11 の TEM の結果から、飲料容器リサイクル品のゴム相には、EPR の他に SEBS (スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンブロック共重合体) も確認された。そこで、AFM-IR を用いて、島相内部での組成分布を評価した結果を図 13 に示す。間接触の AFM モード (DFM)

により、位相像を観察した。位相像のコントラストが暗いほど、硬い、もしくは、吸着の弱い部分であり、コントラストが明るいほど、軟らかい、もしくは、吸着の強い部分であることを示している¹¹⁾。位相像のコントラストは、海相では暗く、島相ではコントラストが明るく観察され、全体で 3 つに分けられることが分かった。それぞれ、海相 (位相差：小)、島相-1 (位相差：中)、島相-2 (位相差：大) として、AFM-IR スペクトルを測定した。

AFM-IR スペクトルより、海相は PP、島相-1 は PE、島相-2 はスチレン系ゴムであることが示された。島相内部にスチレン系ゴムが存在していることから、海相-島相間での密着性向上に寄与しているものと推測される。スチレン系ゴムは PP の柔軟化・耐衝撃性を改良する目的での使用が報告されている¹²⁾。

飲料容器リサイクル品で、23℃でのアイゾット衝撃試験の衝撃強さが高くなった理由として、局所領域評価技術による解析から、島相が増えて応力を分散しやすくなったこと、偏在したゴム成分が PE で取り囲まれた島相構造を取っていたこと、島相内部にスチレン系ゴムが存在し、海相-島相間での密着性向上に寄与していたことが考えられ、メカニズムを理解することができた。

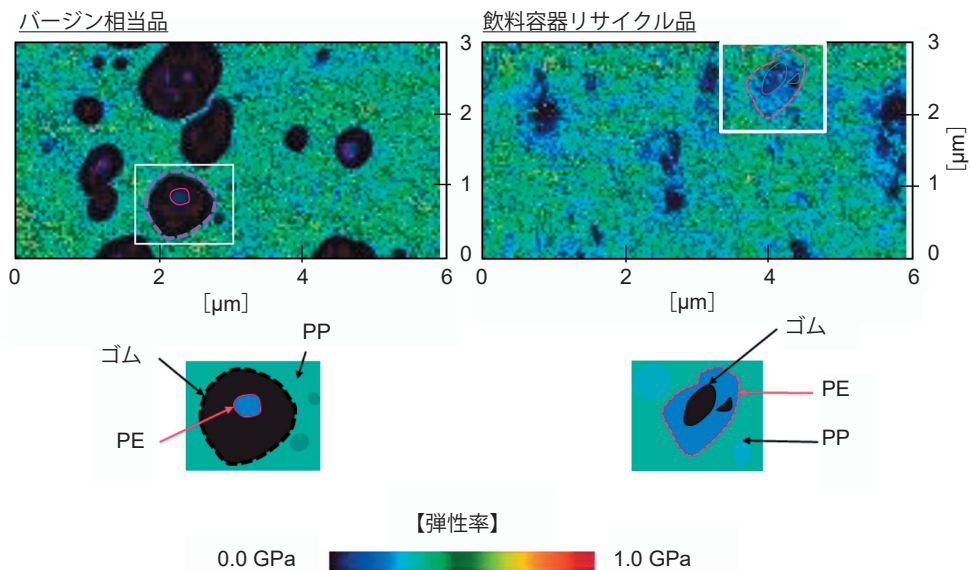


図 12 飲料容器リサイクル品とバージン相当品の AFM フォースカーブマッピングによる弾性率マッピングとそのイメージ

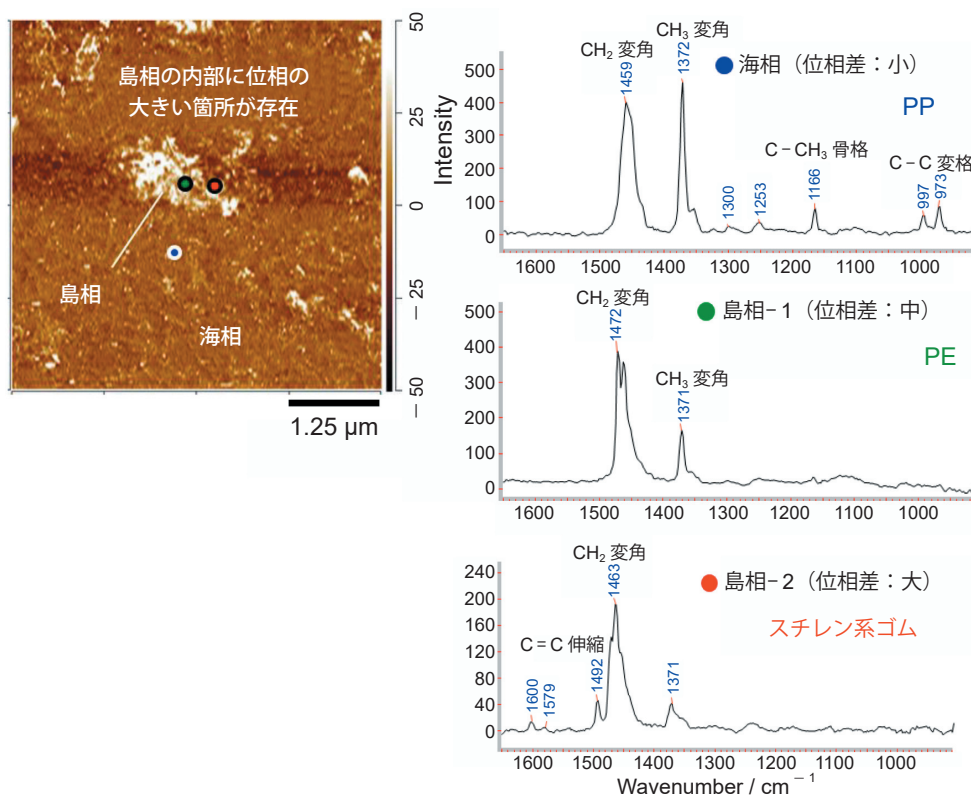


図 13 飲料容器リサイクル品とバージン相当品の AFM-IR による各相での AFM-IR スペクトル

5 まとめ

高分子材料および複合材の劣化要因総合解析として、熱や光などの様々な履歴を受けたことで、履歴を受ける前よりも、物性が変化した高分子材料および複合材において、物性が変化した要因解析を実施した事例を紹介した。特に、我々のグループの強みである局所領域評価技術を用いた事例を中心に解説した。

「木を見て、森を見ず」という言葉があるように、局所だけの評価では、ミスリードをしてしまうので注意は必要であるものの、局所領域評価技術は、局所領域を評価できる利点を活かし、従来のマクロスケール的手法では違いが見られなかったケースでも、様々な高分子材料、及び、複合材料において生じたトラブルの要因解析に適用することができる。本稿で紹介したアプローチは、有効な解析手法の 1 つになるものと信じている。

参考文献

- 1) 角岡正弘：日本ゴム協会誌, **68**, 274 (1995)
- 2) 生井勝康：塗装工学, **52**, 324 (2017)
- 3) 生井勝康：接着と技術 **40**, 22 (2020)
- 4) 関根素馨, 生井勝康：ポリマー TECH, **15**, 12 (2022)
- 5) 田中大策, 藤村修平：工業材料, **67** (5), 63 (2019)
- 6) 生井勝康：粘着製品・技術の最新動向と将来展望 (加納義久監修), AndTech, **33** (2025)
- 7) 生井勝康：接着と技術 **41**, 40 (2022)
- 8) 生井勝康：粘着・剥離のメカニズムと粘着製品の評価方法 (山口, 中村, 平井, 藤井, 野崎 共著), R & D 支援センター, 102 (2023)
- 9) R. Cong, W. DeGroot, A. Parrott, W. Yau, L. Hazlitt, R. Brown, M. Miller, and Z. Zhou : Macromol. Symp., **312**, 108 (2012)
- 10) 山之上巧：工業材料, **65** (5), 31 (2017)
- 11) 生井勝康：日本接着学会誌 **55**, 441 (2019)
- 12) 久保公弘：日本ゴム協会誌 **86**, 309 (2013)