三輪 怜史*・大武 義人・田中 敬二*

Evaluation of Resistance of Fluoroelastomer to Ozone in Water

Satoshi MIWA^{1*, 2}, Yoshito OHTAKE¹, Keiji TANAKA^{2, 3*} (¹ Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan, 1600, Shimo-takano, Sugito-machi, Kitakatsushika-gun, Saitama 345-0043, Japan ² Department of Automotive Science, Graduate School of Integrated Frontier Sciences, Kyushu University 744, Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan ³ Department of Applied Chemistry, Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan)

* miwa-satoshi@ceri.jp and k-tanaka@cstf.kyushu-u.ac.jp

Ozone resistance of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene-co-tetrafluoroethylene) (poly (VDF/HFP/TFE)) cross-linked by peroxide was examined in water. Although the poly(VDF/HFP/TFE) surface was not macroscopically damaged after the ozone treatment in water, physical properties at the surface were altered. Fourier-transform infrared spectroscopy with an attenuated total reflection mode (FT-IR ATR) revealed that the ozone treatment in water decreased the number density of the triallyl isocyanurate moiety, corresponding to the cross-linking point, of poly (VDF/HFP/TFE) elastomer in the vicinity of the surface. Finally, a correlation between the changes in primary structure and physical properties at the surface is discussed to give a better understanding of the ozone treatment to cross-linked poly (VDF/HFP/TFE) in water.

(Received on October 14, 2011)

(Accepted on December 6, 2011)

Key Words : Ozone, Water, Fluoroelastomer, Cross-linking, Force-distance Curve, Fourier-transform Infrared Spectroscopy

1. 緒 言

近年、環境への負荷低減、省設備化に有利な水処理法として、オゾンの導入が活発に行われている¹⁻⁵⁾。オゾンはそれ自身が高い酸化力を有することに加え、水中に溶解すると自己分解反応を生じ、その過程でヒドロキシルラジカル(・OH)等の、オゾンより高い酸化力を有する活性酸素種を生成する⁶⁻¹⁰⁾。特に・OHの標準酸化還元電位は2.81 Vと非常に高く、オゾンと直接反応しにくい飽和脂肪族炭化水素等に対しても速やかに反応する¹¹⁻¹⁴⁾。このオゾン自己分解反応を利用した促進酸化処理法が、水中に溶解した医薬品、農薬等の難分解性物質の除去方法として高い効果を発揮している^{15,16)}。

一方で水中におけるオゾンの高い反応性のため、空気中で耐オゾン性を有するゴム材料が、オゾン水中では劣化する場合がある。エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM)

は主鎖に不飽和炭化水素結合を持たないため、ゴムの一般的なオゾン劣化現象である亀裂が発生しない¹⁷⁾。しかしながら、オゾン水中では表面近傍に存在する主鎖の分解に伴う粘着力上昇や、水相への分解物の溶出等が観測された¹⁸⁻²⁰⁾。したがって、オゾン水使用環境にゴム製品を導入する際は、EPDMや主鎖構造の類似したオレフィン系エラストマーより耐久性の高いゴム材料を使用する必要がある。

そこで、著者らは耐オゾン性に優れ、数多くのゴム種の中でも化学安定性の最も高いフッ素ゴム (FKM) に着目している。しかしながら、オゾン水中におけるFKMのキャラクターゼーションに関する報告は皆無であり、このため、オゾン水中におけるFKMの耐久性も検討されていない。

FKMには主鎖構造の異なる様々な種類が存在するが、ポリ(フッ化ビニリデン (VDF) -ヘキサフルオロプロピレン (HFP) -テトラフルオロエチレン (TFE)) (poly (VDF/HFP/TFE)) 等のVDF系FKMが汎用的に用いられる²¹⁾。本研究ではオゾン水中における過酸化物架橋poly (VDF/HFP/TFE)の耐久性について検討することを目的として、オゾン水処理した過酸化物架橋poly (VDF/HFP/TFE)の構造及び物性変化を行った。

¹ 一般財団法人化学物質評価研究機構 高分子技術部
(〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野1600番地)

² 九州大学大学院 統合新領域学府 オートモーティブサイエンス専攻

³ 九州大学大学院 工学研究院 応用化学部門
(〒819-0395 福岡市西区元岡744番地)

2. 実 験

2.1 試料

Table 1は本研究に使用した試料 (FKM-a) の配合表である. poly (VDF/HFP/TFE) はSolvay Solexis製 Tecnoflon P757 (フッ素含有量 67 wt%, ML₁₊₁₀ (394 K) = 44) を用いた. ¹⁹F 核磁気共鳴 (NMR) 測定²²⁾ に基づき評価した poly (VDF/HFP/TFE) のモノマー組成比 (mol%) は69:19:12であった. FKM-aの成形は過酸化物架橋により行った. 一般的なVDF系FKMの架橋法 (ポリアミン, ポリオール) で作製した場合, 水中の使用時に於いて受酸剤の潮解性が問題となる可能性がある²³⁾. 一方, 過酸化物架橋法では受酸剤を使用しないため, 耐水性に及ぼす影響は小さい. 架橋剤には, 2,5-ジメチル-2,5-ジ (*tert*-ブチルペルオキシ) ヘキサンを, 共架橋剤にはトリアリルイソシアヌレート (TAIC) を使用した. 8インチオープンロールにより混練りして得られた未架橋ゴムを443 K × 5分間プレス成形し, 厚さ約1 mmの架橋ゴムシートを作製した. その後, 熱老化処理槽内で503 K × 4時間の二次架橋を行い, 313 K × 48時間, 減圧下で乾燥した. 架橋ゴムシートは20 × 20 × 1 mm³の平板に切り抜き, 本実験の試料とした. Figure 1は作製した試料の poly (VDF/HFP/TFE) 主鎖とTAIC由来 (成形時に生成する) と考えられる架橋点, 及びTAIC同士の重合体の化学構造である.

Table 1 Formulation of the rubber compound FKM-a.

ingredients	amount / phr
polymer	100
2,5-dimethyl-2,5-di (<i>tert</i> -butylperoxy) hexane	3.75
triallyl isocyanurate (TAIC)	2

Figure 1 Chemical structures of main chain, cross-linking site and polymeric TAIC in FKM-a.

2.2 オゾン水処理条件

Figure 2はFKM-aのオゾン水処理に用いた装置の模式図である. オゾン水処理槽は, 水量1.0 l, 水温293 Kに設定し, 800回転/分で攪拌, 混合した. 容器内の水中飽和溶存オゾン濃度は, FKM-a未処理時の場合, 5.5 mg l⁻¹であった. オゾン水処理後の試料はイオン交換水で洗浄後, 313 K × 24時間で減圧乾燥させ, 各評価に供した.

2.3 評価

¹⁹F NMR測定は日本電子製JNM-ECX400を用い, 観測周波数は376 MHzとした. 溶媒には重水素化アセトンを用いた. 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察は日本電子製JSM-5610を用い, 加速電圧10 kV, 2000倍の条件で行った. 試料表面の粘着力は, 直径4.8 mmのステンレス (SUS304) 製円筒プローブを1 Nの荷重で試料表面に30秒間接触させた後, 鉛直上向きに剥離させた際の荷重を接触面積で除することで求めた. 測定にはTAインストルメント製RSA-IIIを用いた. 剥離速度は1 mm min⁻¹とした. 試料表面の弾性率はアサイラムテクノロジー製走査型プローブ顕微鏡 (SPM, MFP-3D-SA-J+SRC2) を用い評価した. 曲率半径約7 nmのオリンパス製シリコン探針を用いフォースディスタンスカーブ測定を行った. カンチレバーのバネ定数 (*k*) は9 N m⁻¹であった. また, カンチレバーの押し込み, 及び引き離し速度は100 nm s⁻¹とした. 試料表面のヤング率 (*E*_{sur}) (弾性率) は, フォースディスタンスカーブにHertzモデルを適用することで求めた^{24,25)}.

$$z - z_0 = d - d_0 + \sqrt{\frac{k(d - d_0)}{\frac{\pi}{2} E_{\text{sur}} (1 - \nu_1^2) \tan \alpha}} \quad (1)$$

ここで, *z*はピエゾスキャナーの押し込み深さ, *z*₀は試料に接触した位置のピエゾ高さ, *d*, *d*₀はピエゾが*z*, *z*₀位置におけるカンチレバーのたわみ, *ν*₁は試料のポアソン比 (0.5として計算), *α*は探針先端の1/2角度 (17.5°) である. *E*_{sur}は押し込み時から深さ100 nm程度の範囲で算出した. フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定は, 全反射法

Figure 2 Schematic representation of the experimental set-up for ozone treatment in water.

(ATR), 顕微透過法ともにバイオ・ラッドラボラトリ製 FTS-6000 及び UMA-500 により行った. ATR 法のプリズムにはゲルマニウム結晶(入射角度 30°)を用いた. 水中の全有機炭素(TOC)測定は島津製作所製 TOC-V CPH/CPN analyzer により行った. サイズ排除クロマトグラフ(SEC)測定は, カラムに昭和電工製 Shodex KF-806M を 2 本連結し, 溶離液に微量のジブチルヒドロキシトルエンを溶解したテトラヒドロフラン(THF)を用いた. 送液ポンプは日本分光製 PU-980, 示差屈折計は昭和電工製 Shodex RI-101 を用いた.

3. 結果と考察

3.1 オゾン水処理による FKM-a の外観及び表面物性変化

オゾン水処理した EPDM は, 表面近傍の分子鎖が酸化, 分解するため, 表面粘着力が著しく上昇する¹⁸⁾. ここでも同様に, オゾン水処理後 FKM-a 表面の粘着力を評価した. Figure 3 は FKM-a 表面の粘着力とオゾン水処理時間の関係である. 比較のため, 図には既報の EPDM 表面の粘着力変化も示している. FKM-a 表面の粘着力は処理時間の経過とともに徐々に上昇し, 1.8×10^5 Pa でほぼ一定となった. 粘着力の上昇は, EPDM と比較して小さいが, FKM-a 表面がオゾン水処理によって変性したことを意味している. 一方で, FKM-a は EPDM よりも長期間処理したにも関わらず, 試料表面に粘着力を発生させるような液状物質は観察されなかった. そこで, オゾン水処理後 FKM-a 表面の形態を更に調査するため, SEM 観察を行った.

Figure 4 は未処理及び 56 日間オゾン水処理を行った FKM-a 表面の SEM 像である. オゾン水処理後の FKM-a 表面は亀裂等もなく平滑であり, 処理前後でその形態に有意差は認められなかった. したがって, オゾン水処理による FKM-a 表面の粘着力上昇は, EPDM で認められたような液状物質の発生等, マクロな形態変化に起因するものではないと考えられる.

Figure 3 Tack strength of FKM-a and EPDM¹⁸⁾ as a function of ozone treatment time.

オゾン水処理に伴う FKM-a 表面の更なる物性変化を検討した. Figure 5 は (a) 未処理及び (b) 56 日間オゾン水処理後における FKM-a 表面のフォースディスタンスカーブである. 黒及びグレーの実線はそれぞれ, 押し込み及び引き離しに対応する. また, 水平に示した破線より上方は斥力, 下方は引力領域を示している. 両試料表面の押し込みカーブを比較したところ, オゾン水処理後の傾きの方が小さかった. 古典的な Hertz 弾性理論に基づき表面領域におけるヤング率 (E_{sur}) を算出し, オゾン水処理時間との関係をプロットした. Figure 6 上段はその結果である. 処理時間の経過とともに FKM-a の E_{sur} は減少した. また, オゾン水処理前後のフォースディスタンスカーブ形状に差異が認められ, 特にオゾン水処理後 FKM-a 表面の引き離し時の斥力低下が, 未処理表面に比べて速い. オゾン水処

Figure 4 SEM images of FKM-a surface.

Figure 5 Force-distance curves of (a) pristine FKM-a and (b) FKM-a after ozone treatment in water for 56 days.

Figure 6 Plots of E_{sur} and F_{ad} of FKM-a, calculated by force-distance curves, versus ozone treatment time.

理後表面は、ゴム架橋密度等の変化に伴い、緩和速度や凝着力変化が寄与している可能性がある。引き離し過程における最大引力、すなわち、凝着力 (F_{ad}) はオゾン水処理後の方が大きかった。Figure 6 下段は凝着力とオゾン水処理時間との関係である。FKM-a 表面の F_{ad} は処理時間の経過とともに上昇する傾向が認められた。以上の結果から、オゾン水処理はFKM-a 表面のマクロな構造変化は誘起しないが、表面近傍の物性を変化させると結論できる。したがって、オゾン水処理は試料表面近傍におけるFKM-a の分子レベルの構造に影響を与えると予想できる。

3.2 オゾン水処理によるFKM-aの一次構造変化

Figure 7は (a) 未処理, (b) 7日間処理後, (c) 56日間処理後のFKM-aのATR FT-IR スペクトルである。各スペクトルは酸素や熱に対して安定な 1350 cm^{-1} の CF_3 伸縮振動の吸収ピークを内部標準として規格化した²⁶⁾。未処理のFKM-aのスペクトルにはpoly (VDF/HFP/TFE) 鎖に起因する吸収ピークに加え²⁶⁻²⁸⁾, 1690 及び 1455 cm^{-1} にTAICのイソシアヌレート ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) 基に帰属される吸収ピークが観測された²⁹⁾。Table 2はpoly (VDF/HFP/TFE) に起因する主な吸収ピークを示している。FKM-aのATR FT-IR スペクトルは、オゾン水処理時間の経過とともに変化した。オゾン水処理後は $3500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 付近のOH伸縮振動に帰属される幅広い吸収ピークが発達し、 1690 及び 1455 cm^{-1} のTAICのイソシアヌレート基の吸収ピークは減衰した。

FKM-aに架橋点として存在するTAICのモデル化合物としてTAIC重合体を調製し、オゾン水処理した際の構造変化、並びに水中のTOCの変化を調べた。TAIC重合体は水に不溶であるため、乳鉢で粉砕した粉末状のTAIC重合体をオゾン水中に攪拌する不均一系で実験を行った。Figure 8は (a) 未処理及び (b) 4日間オゾン水処理を施

したTAIC重合体の透過FT-IR スペクトルである。スペクトルは 1690 cm^{-1} の $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ に帰属される吸収ピークを内部標準として規格化した。オゾン水処理後には、 $-\text{OH}$ 由来の幅広い吸収ピークが 3400 cm^{-1} 付近に観測された。また、 $1100\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 付近に $\text{C}-\text{O}(\text{H})$ 結合由来と推察される吸収ピーク強度が上昇した。一方、アルキル基に帰属される $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度は若干減少した。これ

Table 2 Band positions and their assignments in the ATR FT-IR spectrum of FKM-a.

wavenumber / cm^{-1}	vibration mode *
3030	$\nu(\text{CH}_2)$
2990	$\nu(\text{CH}_2)$
1690	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1455	$\delta(\text{CH}_2)$
1430	$\delta(\text{CH}_2)$
1395	$\omega(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CF})$
1350	$\nu(\text{CF}_3)$
1280	$\nu(\text{CF}_2)$, $\nu(\text{CC})$, $\delta(\text{CCC})$
1200 - 1100	$\nu(\text{CF}_2)$, $r(\text{CF}_2)$, $r(\text{CH}_2)$
885	$\nu(\text{CF}_2)$, $\nu(\text{CC})$

* ν : stretching, δ : bending, ω : wagging, r : rocking.

Figure 8 FT-IR spectra of (a) polymeric TAIC and (b) that after ozone treatment in water for 4 days.

Figure 7 ATR FT-IR spectra of (a) pristine FKM-a and FKM-a after ozone treatment in water for (b) 7 days, and (c) 56 days.

らの結果は、TAIC重合体がオゾン水中で劣化することを示している。そこで、劣化物が水中へ溶出しているか確認するため、水中のTOCを測定した。オゾン水中に200 mg l⁻¹のTAIC重合体を分散、攪拌した状態で96時間処理した結果、水中のTOCは1日後に6 mg l⁻¹、4日後には26 mg l⁻¹へと増加した。この結果は上記予測と矛盾しない。以上の結果を総合すると、オゾン水処理されたFKM-a表面近傍では、TAIC由来のアルキル部位が優先的に酸化し、その反応過程で分解した一部の成分が、水中へ溶出すると考えられる。

オゾン水処理によりTAIC由来部位が劣化する一方で、poly (VDF/HFP/TFE) 主鎖の劣化は観測されていない。オゾン水処理に伴うpoly (VDF/HFP/TFE) 主鎖の切断を検討するため、分子量測定を行った。Figure 9はSEC測定により評価した (a) 未処理及び (b) 56日間オゾン水処理後におけるpoly (VDF/HFP/TFE) の分子量分布曲線である。オゾン水処理前後で両試料のSEC曲線には変化が観測されなかったことから、主鎖部は酸素、オゾン、高熱等に対する耐久性と同様に、オゾン水中でも高い安定性を有することが示唆された。

3.3 オゾン水処理に伴うFKM-aの劣化要因に関する考察

FT-IR, TOC 及びSEC測定の結果より、オゾン水処理によるFKM-aの表面物性変化は、poly (VDF/HFP/TFE) 主鎖部でなく、TAIC由来部位の劣化によって引き起こされると結論できる。TAIC由来部位の劣化は、FKM-a表面近傍の架橋点の減少に対応する。古典ゴム弾性理論によれば、弾性率は有効網目鎖密度に比例することから³⁰⁾、Figure 6で観測されたFKM-aにおける E_{sur} の低下と、表面近傍の架橋点減少が同時に進む関係は矛盾しない。また、オゾン水処理後にFKM-aの架橋点が増加すれば、膨潤度は変化すると予想される。このため、FKM-aのアセトンに対する膨潤度を評価した。Figure 10はFKM-aのアセトンに対する膨潤度とオゾン水処理時間の関係である。ここで、膨潤度は膨潤状態と乾燥状態の重量比で定義した。オ

Figure 9 Molecular weight distribution curves of (a) pristine/native poly (VDF/HFP/TFE) film and (b) that after ozone treatment in water for 56 days.

Figure 10 Relationship between degree of swelling of FKM-a and ozone treatment time.

ゾン水処理時間の増加に伴い、FKM-aの膨潤度は増加した。したがって、Figure 10の結果より、オゾン水処理に伴いFKM-aの架橋密度は減少すると結論できる。

4. 結 論

過酸化物架橋poly (VDF/HFP/TFE) にオゾン水処理を施してもマクロな劣化は起こらないことが確認された。これは、主鎖部のC-F結合がオゾン水中でも極めて安定であることに起因する。また、poly (VDF/HFP/TFE) において-CH₂-の隣には-CF₂-又は-CF(CF₃)-が結合しやすいことも分かっている。このような一次構造では、C-H結合が電気陰性度の高いF原子によってオゾンや・OHから遮蔽されていることもその安定性の要因である。しかしながら、架橋点を形成するTAIC由来のアルキル部位はオゾン水中で容易に酸化し、分解する。その結果、表面近傍の力学物性が変化する。したがって、オゾン水中で全く劣化を示さないゴム材料の設計・構築には、主鎖骨格だけでなく、架橋部位の選択も重要となる。今後は、主鎖や架橋法の改良による安定な架橋点形成や、表面改質による架橋部保護等の技術も検討する必要がある。

謝辞

本研究の一部は文部科学省のナノテクノロジーネットワークプロジェクト（九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワーク）の支援を受けて実施しました。

References

- 1) Somiya, I.: "Ozone Handbook", Nippon Ozone Kyokai Ed., Sanyu Shobou, Yokohama, Chapter 1 (2004)
- 2) Nishimura, Y.; Kanaya, T.; Ohkubo, N.; Okada, K.; Hanada, K.: *Nippon Shokuhin Kagaku Kaishi*, **2**, 103 (2001)
- 3) Sugimitsu, H.: "Ozone no Kiso to Ouyou", Kourin, Tokyo, Chapter 9 (1996)
- 4) Camel, V.; Bermond, A.: *Water Res.*, **32**, 3208 (1998)
- 5) von Gunten, U.: *Water Res.*, **37**, 1469 (2003)
- 6) Staehelin, J.; Hoigné, J.: *Environ. Sci. Tech.*, **16**, 676 (1982)
- 7) Staehelin, J.; Bühler, R. E.; Hoigné, J.: *J. Phys. Chem.*, **88**, 5999 (1984)
- 8) Bühler, R. E.; Staehelin, J.; Hoigné, J.: *J. Phys. Chem.*, **88**, 2560

- (1984)
- 9) Tomiyasu, H.; Fukutomi, H.; Gordon, G.: *Inorg. Chem.*, **24**, 2962 (1985)
 - 10) Ku, Y.; Su, W.; Shen, Y.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3369 (1996)
 - 11) Somya, I.: "Ozone Handbook", Nippon Ozone Kyokai Ed., Sanyu Shobou, Yokohama, p.52 (2004)
 - 12) Gottaschalk, C.; Libra, A. J.; Saupe, A.: "Ozonation of Water and Waste Water", Wiley-VCH Verlag, Weinheim, p.18 (2010)
 - 13) Haag, W. R.; Yao, C. C. D.: *Environ. Sci. Tech.*, **26**, 1005 (1992)
 - 14) Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B.: *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **17**, 513 (1988)
 - 15) Rosala, R.; Rodríguez, A.; Perdigón-Melón, A. J.; Mezcua, M.; Hernando, D. M.; Letón, P.; García-Calvo, E.; Agüera, A.; Fernández-Alba, R. A.: *Water Res.*, **42**, 3719 (2008)
 - 16) Ormad, M. P.; Miguel, N.; Claver, A.; Matesanz, J. M.; Ovelleiro, J. L.: *Chemosphere*, **71**, 97 (2008)
 - 17) Tanimoto, Y.: "Gomu Kogyo Binran (4th ed.)", Nippon Gomu Kyokai Ed., Nippon Gomu Kyokai, Tokyo, p.307 (1994)
 - 18) Miwa, S.; Kikuchi, T.; Ohtake, Y.; Tanaka, K.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **83**, 324 (2010)
 - 19) Miwa, S.; Kikuchi, T.; Ohtake, Y.; Tanaka, K.: *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, 1503 (2011)
 - 20) Miwa, S.; Kondo, H.; Ohtsuka, H.; Ohtake, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **81**, 14 (2008)
 - 21) Tokuhira, K.: "Fusso Kagaku Nyumon 2010-Kiso to Ouyou no Saizensen", Nippon Gakujutsu Shinkokai Fusso kagaku Dai 155 Iinkai Ed., Sankyo Shuppan, Tokyo, Chapter 6 (2010)
 - 22) Isbester, K. P.; Brandt, L. J.; Kestner, A. T.; Munson, J. E.: *Macromolecules*, **31**, 8192 (1998)
 - 23) Ohtake, Y.; Furukawa, M.: "Zairyo Trouble Chousa File", Nikkan Kogyo Shinbunsha, Tokyo, p.72 (1999)
 - 24) Hertz, H. J.: *Reine. Angew. Mathematik.*, **92**, 156 (1882)
 - 25) Sneddon, I. N.: *Int. J. Eng. Sci.*, **3**, 47 (1965)
 - 26) Kobayashi, M.; Tashiro, K.; Tadokoro, H.: *Macromolecules*, **8**, 158

- (1975)
- 27) Banik, I.; Dutta, K. S.; Chaki, K. T.; Bhowmick, K. A.: *Polymer*, **40**, 447 (1999)
 - 28) Mitra, S.; Ghanbari-Siahkali, A.; Kingshott, P.; Almdal, K.; Rehmeier, K. H.; Christensen, G. A.: *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 195 (2004)
 - 29) Lin, H. C.: *Polymer*, **45**, 7911 (2004)
 - 30) Fukumori, K.: "Shinban Gomu Gijutsu no Kiso", Nippon Gomu Kyokai Ed., Nippon Gomu Kyokai, Tokyo, p.41 (2002)

日本語表記参考文献

- 1) 宗宮功：オゾンハンドブック，特定非営利活動法人日本オゾン協会オゾンハンドブック編集委員会編，サンヨー書房，横浜，1章（2004）
- 2) 西村喜之，金谷隆文，大久保典昭，岡田和久，花田圭司：日本食品工学会誌，**2**，103（2001）
- 3) 杉光英俊：オゾンの基礎と応用，光琳社，東京，9章（1996）
- 11) 宗宮功：オゾンハンドブック，特定非営利活動法人日本オゾン協会オゾンハンドブック編集委員会編，サンヨー書房，横浜，p.52（2004）
- 17) 谷本嘉雄：ゴム工業便覧（第4版），日本ゴム協会編，日本ゴム協会，東京，p.307（1994）
- 18) 三輪怜史，菊地貴子，大武義人，田中敬二：日本ゴム協会誌，**83**，324（2010）
- 20) 三輪怜史，近藤寛朗，隠塚裕之，大武義人：日本ゴム協会誌，**81**，14（2008）
- 21) 徳平勝貞：フッ素化学入門2010-基礎と応用の最前線，日本学術振興会・フッ素化学第155委員会編，三共出版，東京，6章（2010）
- 23) 大武義人，古川睦久：材料トラブル調査ファイル，日刊工業新聞社，東京，p.72（1999）
- 30) 福森健三：新版ゴム技術の基礎，日本ゴム協会編，日本ゴム協会，東京，p.43（2002）

*

*

*

*

*