小澤 由規^{1,*}・山口 秀樹¹・浅田 昭治¹・西村 寛之²

Long-term Reliability Evaluation of the Diaphragm for Gas Meters

Yoshinori OZAWA^{1,*}, Hideki YAMAGUCHI¹, Akiharu ASADA¹, Hiroyuki NISHIMURA²(¹ OSAKA GAS CO., LTD. Torishima, Konohana-ku, Osaka, 554-0051, Japan. ² Kyoto Institute of Technology Hashinoue, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585, Japan)* y-ozawa@osakagas.co.jp

To establish a technique for reproducible instrumental error variation on the plus side of diaphragm gas meters, diaphragms collected from the field were examined so as to determine the major cause of instrumental error variation on the plus side. The authors then carried out tests to reproduce instrumental error variation on the plus side, studying the conditions for a test of accelerated degradation equivalent to 20-year use. As a result, the authors found that the major cause of instrumental error variation on the plus side is diaphragm thermal degradation. The authors also confirmed that the accelerated heat aging conditions that replicate the state of a diaphragm after 20-years' use are 2000 hours at 70°C and 6000 hours at 60°C.

(Received on February 5, 2013)

(Accepted on May 22, 2013)

Key Words : Gas meter, diaphragm, rubber, reliability, accelerated degradation test, Arrhenius plot

1. 緒 言

地球環境保全と資源有効利用の観点から、リサイクル法に基づきマテリアルリサイクル等の取り組みが積極的に行われているが、部品リユースは使用履歴が不明で、リユース時の性能担保が困難であり、費用がかかる等の理由からほとんど行われていない¹⁾。著者らは、部品リユースに適した機器として、

- ・設置後10年以内に全数回収され、回収品の市場経過年数が均一である。
- ・同一規格の単体製品である。
- ・回収ルートが確立している。

などの特徴を有するガスメーターに着目し、ガスメーター部品の耐久性に関する研究に取り組んでいる²⁻⁶⁾。

ガスメーターは計量法に規定される特定計量器であり、検定有効期間ごとに交換される。家庭用を主とする16号以下のガスメーターの場合、検定を受けた翌月1日から起算して10年間が検定の有効期限であり、大阪ガス管内で約700万戸のお客様宅のガスメーターは設置後10年以内に全数回収される。その後、ガスメーターは一部部品を修

理・交換された後にリユースされるが、個々の部品の使用期限の判断は各ガス会社およびメーターメーカーに任せられてきた。ガスメーターは計量器であるとともに、地震やガス漏れなどの異常を感知する機能をもつ保安機器であるため、リユース品でも新品と同等の品質が要求され、ガスメーター部品の製品寿命を適切に見極め可能な評価手法が必要とされている。

従来、一般家庭用ガスメーターとして主流の膜式ガスメーターの耐久性評価には、使用最大流量で膜式ガスメーターを数千時間駆動し、その前後の計量性能を確認する駆動部耐久試験が採用されてきた⁷⁾。ガスメーター部品の機械的な摩耗劣化の促進に有効な試験と考えられる。しかしながら、本手法では、膜式ガスメーターの経年劣化（屋外設置環境下、10年間）によるマイナス側の器差変化は再現できるが、プラス側の器差変化を再現できないとの課題があった。また、膜式ガスメーターのプラス側の器差変化を再現可能な評価手法に関する報告例は見当たらない。器差とは計量器自体の有する誤差であり、次の式(1)で表される。ここで、 E は器差(%)、 I は被検定ガスメーターの指示量(L)、 Q は基準器の指示量(L)である。膜式ガス

Figure 2 Principle of gas meter by means of diaphragms

Figure 1 Instrument error of gas meters

Figure 3 Internal diaphragms parts in a gas meter

メーターの新品および10年使用品（1回検定満期品）の器差分布の概念図を Figure 1 に示す。10年使用品の器差分布は、使用公差（計量法で規定されるガスメーターの許容誤差）の範囲内であるが、新品と比較すると、マイナス側とプラス側の両側に広がる。一方で、前述の通り、従来の評価手法である駆動部耐久試験は、マイナス側の器差変化は再現可能であるが、プラス側の器差変化は再現不可能なものであった。

$$E = \frac{I - Q}{Q} \times 100 (\%) \quad (1)$$

本研究では、膜式ガスメーターのプラス側の器差変化を再現可能な評価手法を明らかにすることを目的として、主要部品の1つであるダイヤフラムに着目し、膜式ガスメーターの10年使用品および20年使用品（2回検定満期品）の市場回収品の分解調査から、ダイヤフラムの劣化機構の解明を試みた。その後、ダイヤフラムの劣化機構と膜式ガスメーターのプラス側の器差変化の関係を考察し、促進劣

化試験によるプラス側の器差変化の再現試験に取り組んだ。また、ガスメーター設置環境下におけるダイヤフラムの20年相当の促進劣化試験の条件検討を行った。

2. 膜式ガスメーターの基本構造

2.1 膜式ガスメーターの計測原理

膜式ガスメーターは、2枚のダイヤフラムに仕切られた4つの計量室、各々の計量室へのガスの吸排気を行うための2つのスライド弁、ダイヤフラムとスライド弁をタイミングよく連動させるための連動機構、連動機構の回転を伝達してガス積算量を計測表示する積算機構から構成される。膜式ガスメーターの計測原理を Figure 2 に示す。ガスは膜式ガスメーター入口から入り、スライド弁を通り、1つの計量室に入る（吸気）。その過程において、ガス差圧によりダイヤフラムが動き、ダイヤフラムを隔てて反対側の計量室では、充满されていたガスがスライド弁を経て

膜式ガスメーター出口から排出される（排気）。また、もう1枚のダイヤフラムは連動機構が90°位相がずれて動き、同様にガスの吸気・排気を行う。Figure 2に示す一連の動作を繰り返すことで、膜式ガスメーターはガスを連続的に計量する。したがって、膜式ガスメーターの計量精度は、ダイヤフラムの諸特性に大きく依存すると考えられる。

膜式ガスメーター内部の外観写真をFigure 3に示す。ダイヤフラムの中央部分に添設される円形の膜板は、ダイヤフラム反転時の変形挙動を安定化させるものであり、ダイヤフラムの両面に取り付けられている。また、大阪ガスパ管内でのダイヤフラムの使用期限は20年である。

2.2 ダイヤフラムの基本特性

ダイヤフラムは、ゴムと基布からなる複合部材である。ゴムの主成分はアクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）とエピクロロヒドリンゴムであり、NBRは耐油性、耐摩耗性および耐熱劣化性に優れ、エピクロロヒドリンゴムは耐寒性に優れることが一般的に知られている。両者のブレンド比の最適化により、ガスメーター設置環境下において、ダイヤフラムは長期間にわたり要求性能を満足することができる。また、基布の主成分は耐熱性および強度に優れたポリエチレンテレフタレート（PET）であり、ダイヤフラム反転時の変形挙動を安定化させる機能を担っている。ダイヤフラムの劣化要因としては、ゴムの熱劣化や疲労劣化⁸⁾、およびゴム中の添加剤減少による硬化劣化等が考えられる。

3. 実 験

3.1 膜式ガスメーター市場回収品の分解調査

都市ガス用膜式ガスメーターの10年使用品および20年使用品を各50台市場から回収し、それらを分解し取出したダイヤフラムに対して、膨潤試験、外観観察を行った。また、一部のダイヤフラムに対しては、動的粘弾性測定および引張試験を行った。回収したダイヤフラムは外径約130 mmの皿型をしており、その膜厚は約0.2 mmであった。

膨潤試験は、ダイヤフラムの周辺部分から幅15 mm長さ30 mmの平板状試験片を基布の織り方向に対してバイアス方向で採り、試験片を20℃24時間トルエンに浸漬し、手早く濾紙でふき取った後に24時間室温放置した。その過程において、試験片の試験前の重量（ a ）、トルエン浸漬後の重量（ b ）および取出後24時間放置後の重量（ c ）を電子天秤で測定し、測定値から次の（2）式および（3）式で表される重量変化率（%）を算出した。（2）式はゴム中に含まれる可塑剤等の添加剤に関連し、値が大きいほどゴム中に添加剤が多く残存することを意味する。（3）式はゴムの架橋度に関連し、値が大きいほどゴムの架橋度が小さ

いことを意味する。

$$\frac{a-c}{a} \times 100 (\%) \quad (2)$$

$$\frac{b}{c} \times 100 (\%) \quad (3)$$

動的粘弾性測定は、新品2枚および20年使用品3枚に対して、ダイヤフラムの周辺部分から基布の織り方向に対してバイアス方向で幅5 mm長さ40 mmの平板状試験片を採り、（株）ユービーエム製のRheogel-E4000を使用し、-50℃から20℃の測定範囲において、昇温速度5℃/minで行った。測定周波数は、膜式ガスメーターの駆動周波数を考慮し、2 Hzとした。

引張試験は、新品、10年使用品および20年使用品に対して、ダイヤフラムの周辺部分から基布の織り方向に対してバイアス方向でJIS 6251 ダンベル状7号試験片を採り、（株）インストロン製の万能試験機5567を使用し、100 mm/minの引張試験速度で行った。サンプル数は各10枚とした。

3.2 膜式ガスメーター器差変化の再現試験

膜式ガスメーターのプラス側およびマイナス側の器差変化を再現するため、膜式ガスメーターの促進劣化試験に取り組んだ。促進劣化試験は、プラス側の器差変化の再現のために熱加速試験を行い、マイナス側の器差変化の再現のために従来の評価手法である駆動部耐久試験を行った。熱加速試験は、膜式ガスメーターを駆動させず、静止状態にて行った。熱加速試験条件は、ダイヤフラムの基布の主成分であるPETのガラス転移温度を超えない温度範囲とし、50℃4000時間および70℃4000時間の2条件とした。駆動部耐久試験は、使用最大流量（以下、 $Q_{\max}$ ）である3 m³/hで空気を供試メーターに通して、室温で4000時間まで駆動させた。また、ダイヤフラムの温度と繰り返し変形の複合ストレスとして、 $Q_{\max}$ で空気を供試メーターに通して、50℃で4000時間までの駆動も行った。供試メーター数は各5台とした。促進劣化試験の後、供試メーターの器差および計量室体積を測定した。比較対象として、新品5台の器差および計量室体積の測定も行った。

器差の測定は、供試メーターの下流側に基準ガスメーターを接続し、特定計量器検定検査規則（平成5年通商産業省令第70号）第10章第2節使用中検査及び同規則附則の関連規定に規定された方法によって行った。試験流量は $Q_{\min}$ （ $=0.05 \times Q_{\max}$ ）、 $3 \times Q_{\min}$ 、 $0.1 \times Q_{\max}$ 、 $0.2 \times Q_{\max}$ 、 $0.4 \times Q_{\max}$ 、 $0.7 \times Q_{\max}$ 、 $Q_{\max}$ とし、供試メーターの器差は、各流量点における器差の平均値とした。

計量室体積の測定は、供試メーターの計量室の出入口の一方を大気開放、他方を水柱ゲージに接続し、ダイヤフラムに外気と5 mmH₂Oの差圧がかかるように水圧で調整

し、5 mmH₂Oの差圧を正圧と負圧でかけた場合の水柱ゲージの変化分（ダイヤフラムが前後に移動することで変化した体積）を測定した。

3.3 ダイヤフラムの熱加速試験の条件最適化

ガスメーター設置環境下におけるダイヤフラムの20年相当の熱加速試験の条件検討に取り組んだ。ダイヤフラムの加速評価パラメータとして、ゴム中の添加剤の残存量およびダイヤフラムの T_g に着目した。これらの値が20年使用品と同等になるように、熱加速試験の条件を特定した。

ゴム中の添加剤の残存量の検討では、ダイヤフラムの周辺部から幅15 mm長さ30 mmの平板状試験片を基布の織り方向に対してバイアス方向で採り、試験片を60℃、70℃、80℃の恒温槽に放置した後に膨潤試験を行い、(2)式で表される重量変化率を算出し、ゴム中の可塑剤等の添加剤の残存量を求めた。試験片の放置時間は、各温度で200時間、500時間、1000時間、2000時間、4000時間、6000時間、8000時間である。サンプル数は各5とした。

ダイヤフラムの T_g の検討では、ダイヤフラムの周辺部分から幅5 mm長さ40 mmの平板状試験片を基布の織り方向に対してバイアス方向で採り、試験片を70℃の恒温槽に放置した後に動的粘弾性測定を行った。試験片の放置時間は1000時間、2000時間、4000時間である。サンプル数は各1とした。

Table 1 Swelling properties of diaphragm materials

A) The relevant values to the amount of residual additives in rubber.

		The diaphragms used for 10 years	The diaphragms used for 20 years
$\frac{a-c}{a} \times 100$ (%)	Average value	10.81	10.56
	Standard deviation	0.36	0.59
	Maximum value	11.53	11.57
	Minimum value	10.10	9.20
Number of samples		50	50

B) The relevant values to cross-linking density of rubber.

		The diaphragms used for 10 years	The diaphragms used for 20 years
$\frac{b}{c} \times 100$ (%)	Average value	158.47	155.51
	Standard deviation	4.10	3.19
	Maximum value	162.87	161.83
	Minimum value	147.60	150.77
Number of samples		50	50

a: The specimen weight before immersion

b: The specimen weight after immersion in toluene for 24hours

c: The specimen weight after drying at room temperature for 24hours

4. 結果および考察

4.1 膜式ガスメーター市場回収品の分解調査

ダイヤフラムの10年使用品50枚、20年使用品50枚の膨潤試験の結果をTable 1に示す。Table 1のA)から、10年使用品と比較して20年使用品は、(2)式で表される重量変化率の平均値が小さく、分布が値の小さい側に広がっており、ゴム中の可塑剤を含む添加剤が減少傾向にあることがわかった。また、Table 1のB)から、10年使用品と比較して20年使用品は、(3)式で表される重量変化率の平均値が小さく、ゴムの架橋度が増加傾向にあることがわかった。

ダイヤフラムの新品2枚および20年使用品3枚に対して、動的粘弾性測定を行った結果をFigure 4に示す。縦軸の損失正接 $\tan \delta$ は貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' の比であり、損失正接 $\tan \delta$ ($= E'' / E'$)の極大値から得られる

Figure 4 Temperature dependence of tangent delta of diaphragm materials used for 20 years and new ones

Figure 5 Elongation properties of diaphragm materials used in field and new one

Figure 6 Used diaphragms in field and new one

Figure 7 Relationship between degradation of diaphragm and positive instrument error

温度がガラス転移温度（以下、 T_g ）に相当する。測定の結果、損失正接 $\tan \delta$ のピークは、低温側（新品： -42°C ）と高温側（新品： -12°C ）の2つあることがわかった。ダイヤフラムのゴムは2種のブレンドであり、低温側のピーク温度は耐寒性に優れるエピクロロヒドリンゴムの T_g であり、高温側のピーク温度はNBRの T_g であると推測される⁹⁾。また、新品と比較して、20年使用品では高温側のピーク温度が -6°C 付近まで上昇することが確認された。NBRの二重結合部の切断・再架橋による硬化および可塑剤の揮発が進行し、ゴムの低温特性が低下したためと考えられる。

ダイヤフラムの新品、10年使用品および20年使用品に対して引張試験を行い、荷重変位曲線から最大荷重、破断伸び、ヤング率を求めた結果をFigure 5に示す。ヤング率は、荷重変位曲線の初期の傾きから算出した。各項目ともに、新品と市場回収品で顕著な値の変化は確認されなかった。その理由として、ダイヤフラムはゴムと基布の複合部材であり、試験片の破断時にはゴムよりも基布の影響を強くうけたためと推測される。引張試験は、ガスメーター用ダイヤフラムのゴムの経年劣化の評価パラメータとして適切でないことがわかった。

10年使用品および20年使用品の外観観察では、外観上の顕著な変化として、ダイヤフラムの周辺部分に「しわ」が生じているものが散見された。「しわ」は、ゴムの硬化・収縮が進行した結果、基布が引っ張られて局所的に変形したものと見受けられた。「しわ」が生じていた10年使用品および20年使用品の代表的なもの、比較対象として新品の外観写真をFigure 6に示す。ダイヤフラムの周辺部分において、新品では確認されない「しわ」が、10年使用品および20年使用品で確認された。また、その程度

Figure 8 Measured volume in chamber after degradation test

Figure 9 Instrument error after accelerated degradation test

は、20年使用品がより顕著であった。なお、「しわ」が生じていないダイヤフラムの中央部分は、ダイヤフラム反転時の変形挙動を安定化させる膜板が添設されていた箇所である。

市場回収品の分解調査の結果から、ダイヤフラムの周辺部分において、温度の影響によりゴム中の可塑剤の揮発およびゴムの架橋が促進され、ゴムの硬化・収縮に基布が引っ張られた結果、「しわ」が形成されたと推測される。ダイヤフラムの劣化の主要因として温度を想定したのは、屋外で使用されるガスメーターは直射日光に晒されることが多く、ガスメーター内部が高温に晒される環境にあることや、ガスメーター内部は都市ガスで充満されており、ダイヤフラムが酸素、湿度、紫外線の影響を受けにくい環境にあることを考慮したためである。また、ダイヤフラムはPET製基布によりゴムの伸縮を抑える構造になっており、疲労劣化に対する耐久性が高いことも考慮した。ゴムの硬化・収縮によりダイヤフラムに「しわ」が形成されると、膜式ガスメーターの吸気過程におけるダイヤフラムの拡張が制限されるため、計量室の体積は縮小する。計量室の体積が縮小すれば、膜式ガスメーターは本来よりも多く吸気・排気工程を繰り返すことになり、器差はプラス側に変化すると考えられる。想定されるダイヤフラムの劣化機構と膜式ガスメーターのプラス側の器差変化の関係をFigure 7に示す。

Figure 10 Diaphragms after accelerated degradation test and field use for 20 years

Figure 11 The amount of residual additives in rubber during heat aging

4.2 膜式ガスメーター器差変化の再現試験

新品および促進劣化試験後の膜式ガスメーターの計量室体積の測定結果を Figure 8 に示し、器差の測定結果を Figure 9 に示す。図中の値は、各供試メーター5台の平均値である。

Figure 8 から、膜式ガスメーターを静止状態にて行った熱加速試験後の計量室体積は、新品の値と比べて縮小傾向にあることがわかった。その程度は、70℃ 4000 時間がより顕著であった。駆動部耐久試験後の計量室体積は、室温および 50℃ で行った結果とともに、新品の値と比べて顕著な変化が生じないことがわかった。

Figure 9 から、膜式ガスメーターを静止状態にて行った熱加速試験後の器差はプラス側に変化し、室温および 50℃ で行った駆動部耐久試験後の器差はマイナス側に変化することが確認された。熱加速試験では計量室体積が縮小していることから、本来よりも多く吸気・排気工程を繰り返す、プラス側に器差変化したと考えられる。一方、駆動部耐久試験では計量室体積が顕著に変化していないことから、マイナス側の器差変化はダイヤフラムの経年劣化を主要因とするものでなく、連動機構を主とする構成部品の機

Figure 12 Arrhenius plot of decrease behavior of residual additives

A diaphragm having undergone heat aging at 70°C for
■, 0 h ; ▲, 1000 h ; ●, 2000 h ; ▼, 4000 h .

○, A diaphragm used for 20 years

Figure 13 Tangent delta of diaphragm material used for 20 years and those after accelerated degradation test

械的摩耗によるものと推測される。

促進劣化試験後の膜式ガスメーターを分解しダイヤフラムを取り出し、市場回収品で散見された「しわ」の発生有無を確認した。膜式ガスメーターを静止状態にて行った 70℃ 2000 時間時点の熱加速試験品、室温での 4000 時間の駆動部耐久試験品、比較対象として 20 年使用品のダイヤフラムの外観写真を Figure 10 に示す。ダイヤフラムの周辺部分において、20 年使用品に類似した形状の「しわ」が、熱加速試験品に確認された。一方で、駆動部耐久試験品に顕著な外観上の変化は確認されなかった。

膜式ガスメーターのプラス側の器差変化は、膜式ガスメーターを静止状態にて行った熱加速試験により再現することができた。また、プラス側の器差変化の主要因はダイヤフラムの熱劣化であり、ダイヤフラムのゴムの硬化・収縮

により計量室体積が縮小した結果であることを示唆する試験結果が得られた。

4.3 ダイヤフラムの熱加速試験の条件最適化

熱加速試験でのゴム中の添加剤の残存量の推移をFigure 11に示す。温度の影響により可塑剤等の揮発が促進され、ゴム中の添加剤の残存量が減少する様子が確認できる。Table 1に示すように、市場回収品調査における20年使用品での値の最小値は9.2 %であった。大阪ガス管内でのダイヤフラムの使用期限が20年であることから、ガスメーター設置環境下で20年相当の熱負荷が加わる期間をダイヤフラムの寿命と考え、ゴム中の添加剤の残存量が9.2 %に達する時間を各温度で求めた。20年使用品との比較から、ダイヤフラムの寿命 L は、60 °Cで6000時間、70 °Cで2000時間、80 °Cで500時間であることがわかった。また、アレニウス則を適用してプロットした結果をFigure 12に示す。図は60 °C、70 °C、80 °Cの絶対温度の逆数に対し、ダイヤフラムの寿命 L の自然対数をプロットしており、3点は直線でよく近似できている。Figure 12から傾きを読み取り、見かけ上の活性化エネルギーを算出すると 1.21×10^5 J/molであることがわかった。この値は、従来報告されているNBR等の耐熱寿命試験における活性化エネルギー $^{10-11)}$ と近い値であった。

ダイヤフラムの熱加速試験品の動的粘弾性測定の結果をFigure 13に示す。比較対象として、20年使用品の値を図中に示した。20年相当と考えられる70 °C 2000時間の熱加速試験品は、損失正接 $\tan \delta$ の高温側のピークが-5 °C付近であり、20年使用品の値と同等であることが確認された。

ダイヤフラムの基布の主成分であるPETのガラス転移温度が70 °C近辺であることを考慮すると、ダイヤフラムの20年相当の経年劣化は、70 °Cで2000時間もしくは60 °Cで6000時間の熱加速試験により再現可能と考えられる。

5. 結 言

膜式ガスメーターのプラス側の器差変化を再現可能な評

価手法を構築するため、市場回収品の分解調査を行い、プラス側の器差変化の主要因を調べた。その後、プラス側の器差変化の再現試験に取り組み、20年相当の促進劣化試験の条件検討を行った。その結果、プラス側の器差変化の主要因はダイヤフラムの熱劣化であることを見出し、プラス側の器差変化を膜式ガスメーターを静止状態にて行った熱加速試験により再現することができた。また、ダイヤフラムの20年相当の熱加速試験条件は、70 °Cで2000時間もしくは60 °Cで6000時間であることが明らかとなった。

References

- 1) Yamada, T.: *Musashi Kogyo Daigaku Kankyo Joho Gakubu Kiyo*, **10**, 100 (2009)
- 2) Ozawa, Y.; Nishimura, H.; Kawaguchi, T.; Yamaguchi, H.: *International Gas Research Conference 2008*, 254, Paris (2008)
- 3) Ozawa, Y.; Kawaguchi, T.; Yamaguchi, H.: *40th Shinraisei Hozensei Symposium Happyo Hobunshu*, 149 (2010)
- 4) Ozawa, Y.; Kawaguchi, T.: *International Gas Research Conference 2011*, 2, Seoul (2011)
- 5) Ozawa, Y.; Yamaguchi, H.; Nishimura, H.: *23th The Japan Society of Polymer Processing Nenjitaikai Yoshishu*, 273 (2012)
- 6) Ozawa, Y.; Asada, A.; Nishimura, H.: *Material Life Gakkaishi*, **25**, 12 (2013)
- 7) Itakura, T.: *Report of the National Research Laboratory of Metrology*, **32**, 289 (1983)
- 8) Mikami, M.; Shimizu, Y.: *INSS journal*, **13**, 216 (2006)
- 9) Yamada, N.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **82** (1), 30 (2009)
- 10) Nishizawa, H.: *Polyfile*, **48** (3), 63 (2011)
- 11) Fujii, Y.; Mitsuta, Y.: *INSS journal*, **10**, 99 (2003)

日本語表記参考文献

- 1) 山田哲男：武蔵工業大学環境情報学部紀要，**10**, 100 (2009)
- 3) 小澤由規，川口隆文，山口秀樹：第40回信頼性・保全性シンポジウム発表報文集，149 (2010)
- 5) 小澤由規，山口秀樹，西村寛之：第23回プラスチック成形加工学会年次大会予稿集，273 (2012)
- 6) 小澤由規，浅田昭治，西村寛之：マテリアルライフ学会誌，**25**, 12 (2013)
- 7) 板倉民雄，計量研究所報告，**32**, 289 (1983)
- 8) 三上雅生，清水泰貴：INSS journal，**13**, 216 (2006)
- 9) 山田隼男，日本ゴム協会誌，**82** (1), 30 (2009)
- 10) 西澤仁，Polyfile，**48** (3)，63 (2011)
- 11) 藤井有蔵，満田安正：INSS journal，**10**, 99 (2003)