ウレタンガasketのシーリング特性に及ぼす R 値 (NCO 基/OH 基モル比) の影響

森賀 俊典^{1,2*}・青山 直揮³・田中 敬二¹

An Effect of R-value (NCO/OH Molar Ratio) on Sealing Properties of Polyurethane Gaskets

Toshinori MORIGA^{1,2*}, Naoki AOYAMA³ and Keiji TANAKA¹ (¹ Department of Applied Chemistry, Kyushu University, 744 Motooka, Fukuoka 819-0395, Japan, ² R&D Center, Toyo Kohan Co., Ltd., 1296-1 Higashitoyoi, Kudamatsu, Yamaguchi 744-8611, Japan, ³ Toyo Seikan Group Holdings, Ltd., 2-18-1 Higashigotanda, Shinagawa-ku, Tokyo 141-8627, Japan)*moriga.toshinori@toyokohan.co.jp

Poly (vinyl chloride)(PVC) has been often used to prepare plastisols that are widely utilized in sealing gaskets for wide-mouth glass jars. However, since there have been safety concerns surrounding these materials, safer alternative materials such as polyurethanes are considered. By varying the NCO/OH molar ratio, here referred to as the R-value, the sealing properties of the urethane gaskets prepared from an aliphatic diisocyanate adduct, polyols and various additives were investigated. The optimum range of the R-values was found to be from 1.00 to 1.15 based on the desired mechanical properties of the prepared materials as effective sealing gaskets. Any value beyond this range means an excess amount of NCO groups resulting in an increased crosslinking as well as producing unreacted NCO groups behaving as dangling points, both of these yield unfavorable mechanical properties for the gaskets.

(Received on January 6, 2015)

(Accepted on May 7, 2015)

Key Words : Polyurethane, Sealing Gaskets, Closure, R-value, Mechanical Properties, Migration

1. 緒 言

瓶詰め食品の密封に用いられる金属製キャップ（ツイストオフキャップ、スクリューキャップ等）では、特に広口ガラス瓶において、シーリング材としてPVCプラスチックが広く用いられてきた。塩ビシーリング材は可塑剤の食品への移行等、多くの問題を抱え¹⁻⁴⁾、食品用途に限らず代替材料の開発⁵⁾が望まれてきた。筆者らは代替材料としてウレタンポリマーとウレタン・シーリング材を開発した^{6,7)}。既報では、開発した代表的なウレタンポリマーと添加剤からなるウレタン・シーリング材の力学特性（動的粘弾性、圧縮永久ひずみ、硬度）ならびにそれらをキャップに適用した場合の性能について論じた⁸⁾。また、相反する特性の密封性と開栓性が両立できたことを報告するとともに、添加剤であるタルクと滑剤の凝集物が反応過程において溶融、表面濃縮する、滑り性発現の新たなメカニズムを提案した⁸⁾。

NCO基とOH基の反応からなるポリウレタンは、一般

に、NCO基とOH基を当量で配合し、過不足なく反応させる。R値（NCO基/OH基モル比）が1.0未満では過剰となったポリオール成分が、1.0以上では過剰となったイソシアネート成分が未反応物として残留することが予想される。R値がシーリング材の性能に影響を及ぼすことから⁹⁾、R値の最適範囲を見出す必要が生じる。

本報では、脂肪族ポリイソシアネート（C-2612）とポリオール混合物（N-4188）の配合比を変化させることでR値を変え、その際のウレタンポリマーの各種特性に及ぼす影響を検討した。また、添加剤を配合したウレタン・シーリング材のR値による特性変化から最適R値範囲を決定した。さらには、工業的な2液配合における最適組成比の保持と生産工程におけるR値の管理法を見出したので報告する。

2. 実 験

2.1 サンプル調製

ポリイソシアネートとして、ヘキサメチレンジイシシア

ネート（HDI）と1,3-ブチレングリコール（1,3-BG）からなる日本ポリウレタン製C-2612（CAS No.359013-50-6, HDI-(1,3-BG)-HDI）アダクト体を使用した．C-2612は2官能プレポリマーであり分子量は430 g/mol, イソシアネート価（NCO価）は4.17 mmol/gであった．

ポリオールとして、日本ポリウレタン製N-4188を使用した．N-4188には、保土ヶ谷化学製ポリエーテルポリオールPTG-1000SN（CAS No.2519013-50-6）およびクラレ製ポリエステルポリオールP-1010NF（CAS No.39751-34-3）が混合されている．PTG-1000SNはポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）であり、P-1010NFはアジピン酸（AA）と3-メチル-1,5-ペンタンジオール（MPD）の重縮合物である．これら2官能プレポリマーの分子量は1000 g/molである．また、N-4188にはクラレ製3官能ポリエステルポリオールF-510（CAS No.122310-07-0）も架橋剤（鎖延長剤）として混合されている．F-510はAA, MPD, トリメチロールプロパン（TMP）からなる重縮合物であり、分子量は500 g/molである．用いたポリオールの水酸基価（OH価）は、それぞれ、PTG-1000SNが1.92 mmol/g, P-1010NFが2.00 mmol/g, F-510が6.23 mmol/gであった．N-4188中におけるPTG-1000SN, P-1010NFおよびF-510の配合比は、それぞれ、66.7 wt%, 22.2 wt%および11.1 wt%であった．したがって、N-4188のOH価は2.41 mmol/gとなる．

脂肪族ポリイソシアネートC-2612とポリオール混合物N-4188の配合比（wt%）を変化させ、R値が異なるウレタンポリマーおよびウレタン・シーリング材を作製した．ウレタンポリマーの成形に用いる反応触媒には共同薬品製ジ-n-オクチル錫マレートポリマーのKS-1010A-1（CAS No.30173-13-8）を、酸化防止剤としてはBASF製ヒンダードフェノール系のIRGANOX1010を使用した．

ウレタン・シーリング材の調製には、充填剤として浅田タルク製のタルクSW-A、着色剤としてDu Pont製の酸化チタンTi-PURE R902を用いた．また、滑剤には日本油脂製エルカ酸アミド（ALFLOW P-10）およびオレイン酸アミ

ド（ALFLOW E-10）からなる脂肪族アミドならびに信越化学製のシリコンオイル（KF-96-1000CSおよびKF-96-300CS）の混合物を配合した．発泡剤にはAKZO NOBEL製熱膨張性中空粒子EXPANCEL DU092-120を用いた．

Table 1はR値が1.06のときのウレタンポリマー（TOYO-UR）およびウレタン・シーリング材（UR1080）の典型的配合である．ポリオール混合物N-4188に上記添加剤を配合したコンパウンドを予め調製しておき、ポリイソシアネート成分C-2612との混合比を変化させて各種R値のウレタン・シーリング材を作製した．評価用サンプルシートおよびキャップは、ポリオールとポリイソシアネートの2液を所定の配合比で混合した後、所定の条件下で熱硬化させることで作製した．

2.2 力学特性

動的粘弾性測定はオリエンテック社製レオバイブロンDDV-01/25FPを用い、周波数11 Hz、昇温速度2 °C/minにて、-100 °Cから200 °Cまで測定した．長さ40 mm、幅5 mm、厚さ2 mmの試料に振幅25 μmの動的振動を印加し測定した．圧縮永久ひずみ（CS）、JIS A硬度（ H_A ）、引張試験は、それぞれ、JIS K 7312の各測定法に従って実施した．引張試験では、引張強度（ T_B ）、破断伸び（ E_B ）、100%引張応力（ M_{100} ）を求めた．CSは25%の圧縮ひずみを負荷し、70 °C、22時間後の値とした．

2.3 蒸発残渣測定

未反応物の溶出試験は厚さ約600 μmのポリウレタン・シートを95%エタノール水に66 °Cで2時間浸漬し、その後の蒸発残留物量に基づき評価した．単位面積当たりの溶媒量は3.1 ml/cm²（20 ml/inch²）とした．

2.4 キャップ性能評価

口径φ53 mmのツイストオフキャップを作製後、ガラス瓶に80 °C温水を充填し、所定条件で巻き締めてサンプルを作製した．作製サンプルを用い、開栓トルク、横圧強度、食込み値を測定した．横圧強度は、テンシロンを用いてキャップの両側から荷重を負荷した際に、シール部外縁からブルーダイの吸い込みが認められた荷重とした．食込

Table 1 Typical compositions for polyurethane (TOYO-UR) and urethane sealing gasket (UR1080).

Developed -	Material type	Product name	Weight ratio phr
Base polymer: TOYO-UR	Polyisocyanate	C-2612	38.0
	Polyols: N-4188	PTG-1000SN	41.3
		P-1010NF	13.8
		F-510	6.9
	Catalyst	KS-1010A-1	0.02
	Antioxidant	IRGANOX1010	0.19
	Filler	SW-A	15.0
	Colorant	Ti-PURE R902	2.0
	Lubricants	ALFLOW P-10	4.0
		ALFLOW E-10	4.0
		KF-96-1000CS	1.0
Sealing gasket: UR1080	Blowing agent	KF-96-300CS	1.0
		DU092-120	0.45 - 0.70

み値は、密封後一定条件で経時保存した後に開栓し、変形回復させた後のシーリング材の平均厚みと初期厚みの差と定義した。

3. 結果と考察

3.1 力学特性

Figure 1はウレタンポリマーのR値を0.95から1.15まで変化させた場合の貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'') および損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存性である。また、Figure 2は E' の温度依存性をR値の関数として実数で表示している。Rが1.00から1.15の場合、すなわち、NCO基がリッチな場合、 -10 から 140 $^{\circ}\text{C}$ の広範な温度域でゴム状平坦部（プラトー）が観測された。この温度域で E' は温度上昇とともに増加しており、エントロピー弾性が発現していることが明らかである。また、この温度域において、一定温度での E' および E'' 値はR値とともに、それぞれ、大きくおよび小さくなった。これはR値の増大とともに架橋密度が増大すること、すなわち、架橋点間分子量が低下することを示唆している。一方、OH基リッチな $R = 0.95$ の場合、上述の温度域において E' は温度上昇とともに低下した。この結果は未反応ポリオールが E' を低下させ、 E'' を上昇させることを示唆している。ゴム状プラトー領域における E' の負の温度依

存性も未反応ポリオールによる可塑化効果によって網目を構成するセグメントの運動性が増大したと考えれば説明できる。 150 $^{\circ}\text{C}$ のような高温においても E' の急激な低下、すなわち、流動化は認められなかったことから、網目構造は系全体で有効に形成されていると考えられる。

ゴム弾性理論から、ヤング率 E は $3\rho RT/M_c (1-2M_c/M_n)$ で与えられる。ここで、 ρ は密度、 R はガス定数、 T は絶対温度、 M_c は架橋点間分子量、 M_n は数平均分子量である¹⁰⁾。 M_n が十分に大きい場合、すなわち、架橋構造が導入されている場合は $2M_c/M_n$ は無視できる。したがって、 E は M_c の逆数および T に比例する。ここで、 E' と E を等価であると仮定すれば、R値が1.00以上でも理想ゴムが形成されるといえる。換言すれば、R値が1.00以上でもイソシアネートは反応し、網目の構成に寄与すると考えられる。既報⁸⁾では、ポリマー設計から想定される M_c と $3\rho RT/E$ から求められた M_c が一致することを報告し、 $R = 1.06$ で $E = 3\rho RT/M_c$ が成立していることを示した。

Figure 3はウレタンポリマーのR値とCSおよび H_A の関係である。CSはR値0.95で40%と大きかったが、R値が1.00以上になると5%以下の値となった。この結果は、R値が1.00以上の場合、試料は荷重の開放とともに元の形状に復元することを意味している。 H_A においても同様のR依存性が観測された。 H_A はR値0.95で80と高く、1.00以上で60程度となった。 H_A はR値1.05で最も小さく、R値の増加とともに大きくなった。

$R = 0.95$ で観測された硬度の顕著な上昇は、運動性が高い未反応のPTMGが結晶化したことに起因する^{11, 12)}。この値は前報⁸⁾で報告したエチレン・プロピレン・ラバー (EPR) の硬度程度である。 $R = 1.00$ 以上のウレタンポリマーにおいてもPTMGの結晶化による硬度上昇が経時進行する場合がある。本研究ではこれを防止するため、P-1010NF、F-510にMPDを導入したメチル基ペンドントを有するポリオールを、また、C-2612ではHDIのポリイソシナネート・アダクト体にメチル基ペンドントを有する1,3-BGを使用している。したがって、R値1.05以上の硬度上昇は架橋密度の上昇に由来すると考えられる。

Figure 1 Dynamic viscoelastic properties of polyurethane with various R-values; (a) $R = 0.95$, (b) $R = 1.00$, (c) $R = 1.05$, (d) $R = 1.15$.

Figure 2 Temperature dependence of storage modulus (E') of polyurethane with various R-values.

Figure 3 Compression set (CS) and JIS A hardness (H_A) of polyurethane with various R-values.

Figure 4は示差走査熱量（DSC）測定に基づき評価した熱的挙動のR値依存性である．ここで用いた試料は添加剤を配合したウレタン・シーリング材であり，C-2612とN-4188コンパウンドの配合比を変更することで幅広くR値を調整した．R値が小さい場合は結晶融解ピークが観測された． $R < 0.97$ の場合，二つのピークが観測されており低温側は過剰なPTMGの融解ピークである¹¹⁾．高温側はPTMGおよび／またはC-2612のウレタン化物の融解ピークであると考えられる．原料のDSC測定では，N-4188で17℃と26℃の2ヶ所に，C-2612では35℃に融解ピークが認められた．Rが1.02においては微弱なピークが認められたが，それより大きなRの場合，架橋密度の増大によってPTMGの結晶化が阻害されることが明らかである．したがって， $R = 1.05$ で観測された最小の硬度は結晶化と架橋密度の絶妙なバランスによって発現したと推察できる．

Figure 5はウレタンポリマーのR値と引張特性の関係である．100%引張応力 M_{100} はR 0.95から1.15の範囲でR値とともに単調に増大している．一方，引張強度 T_B は $R = 1.00$ で最大の13.6 MPaであり，R値の増大とともに低下し， $R > 1.10$ では3.5 MPaで一定となった．破断伸び E_B はR値が小さいほど大きく， $R = 0.95$ で850%であった． E_B はR値の上昇とともに減少し， $R > 1.10$ では200%で一定となった．

M_{100} がR値とともに増大する傾向はゴム状プラートの E' の結果と一致している． T_B および E_B に関しては，R値の増大とともに減少した後，一定になることから，架橋密度がある値になると T_B および E_B に影響を及ぼさなくなるこ

とを示唆している．

ここまでを要約すると， $R < 0.95$ では E' の温度依存性が負の傾きを示すことから，理想とするシーリング材用基材ポリマーとしては好ましくない．圧縮永久ひずみCSにおいても， $R < 1.00$ では，急激な増大が観測された．硬度においても $R < 0.95$ でEPR並の硬度となり好ましくない．引張挙動に関しては，1.00以上の高R値で T_B と E_B の低下が認められた．PVCライナー（発泡比重0.8 g/cm³）の T_B ， E_B ， M_{100} がそれぞれ5.0 MPa，200%，3.3 MPaであったことから， $R > 1.10$ では T_B が劣っており，キャップ性能評価による影響確認を要する． E_B については問題ないレベルであった． M_{100} はR値全域において1～3 MPaであり，柔軟性の観点からシーリング材として適切である．引裂き強度（ T_R ）についても20から25 N/mmの優れた値であった（前記PVCライナーでは21 N/mm）．以上のことから，一部確認事項を残すもののウレタンポリマーの力学特性より，R値が1.00から1.15の範囲が最適であると結論できる．

3.2 溶出性

Figure 6はウレタンポリマーのR値と95%エタノール水による溶出物の蒸発残渣の関係である．溶出量は $R = 0.95$ で多く， $R = 1.00$ で急激に減少した後，R値の増加とともに減少した．このことからR値1.00未満のOHが過剰な領域では，NCO基とOH基のウレタン反応は完結せず，残存した未反応ポリオールが抽出されたと考えられる．化学量論的には $R = 1.00$ でウレタン反応は完結するが，実際には，反応率は100%には至らない．このため， $R = 1.00$ においても有限の溶出量が観測される．R値が増大すれば架橋密度が上昇するため網目の膨潤が抑制され，その結果，未反応物の溶出が物理的に減少する．シーリング材用基材ウレタンポリマーとしては，溶出量が小さいほうが衛生的に好ましく，R値が1.00以上であることが推奨される．

3.3 引張特性およびキャップ性能

ウレタンポリマーと同様に，添加剤を配合したウレタン・シーリング材のR値を0.88から1.23の範囲で変化させた場合の引張特性，キャップ特性値を調査した．ウレタンポリマーの比重1.08 g/cm³に対し，このときの発泡比重は

Figure 4 DSC charts for urethane sealing materials with various R-values.

Figure 5 Tensile properties of polyurethane with various R-values.

Figure 6 Evaporation residues of polyurethane with various R-values.

0.80 ± 0.07 g/cm³の範囲であった。Figure 7 (a) はR値に対し、シーリング材の食込み値 (Impression value) を左軸に、引張強度 T_B を右軸にプロットした。食込み値はシーリング材の圧縮永久ひずみCSと対応する特性であり、クリープ変形が大きいほど大きい。食込み値が小さいシーリング材は開栓後に変形回復するため、密封下の長期経時においてもシーリング材と瓶口との間の密封応力は保持され、良好な密封性能を示すことになる。Rが1.00以上の場合、食込み値が小さかったことからこの範囲のR値が好ましい。一方、 T_B はRが0.97から1.02の範囲で最大値4.4 MPaを示し、R値の増加にともなって減少した。

添加剤有無 (Figure 7 (a) と Figure 5) における T_B の比較から、添加剤を配合したシーリング材の T_B は全体的に低下することがわかる。しかしながら、R値が大きくなると、ウレタンポリマーとシーリング材の T_B の差は小さくなる。シーリング材の E_B は表示していないが、低R側では添加剤効果のため、特に熱膨張性粒子がマトリックスの伸びに追従せず E_B は大きく低下し、その結果として低R側の T_B が大きく低下したものと考えられる。架橋密度が大きい高R側では添加剤効果、特に熱膨張性中空粒子の変形によって E_B が増大し、 T_B の低下が抑制されると推定される。Rが1.00から1.15の範囲におけるシーリング材の T_B は4.4から3.1 MPaの値であった。この T_B 範囲においてキャップ性能評価に不都合が現れないことを確認した。

Figure 7 (b) はR値と横圧強度 (Lateral force)、開栓トルク (Opening torque) の関係である。横圧強度はR値の増大とともに上昇し、1.07付近から一定になった。一方、開栓トルクはR値の増大とともに減少し、0.97以上でほぼ一定となり、良好な開栓トルクを示した。開栓トルクと食込み値は極めて似た曲線を描いており、低R値側での大きな食込み値がシール部の接触面積を増大させ、開栓トルクの増大を招くと考えられる。また、横圧強度も食込み値との相関性が高く、食込み値が小さくなるほど横圧強度は増大する。R = 0.97の高い食込み値に対し、開栓トルクが低下する理由は密封応力の低下に求められる。一方、R = 1.02の低い食込み値に対し、横圧強度が最大値まで上昇しない理由はポリウレタン (マトリックス) の架橋度の不足による弾性力の不足に求められる。これはFigure 1, 2の動的粘

Figure 7 Characteristics of urethane sealing gaskets with various R-values; (a) impression value and T_B , and (b) lateral force and opening torque.

弾性, Figure 5の M_{100} から予見される。

以上より、引張特性およびキャップ性能評価においても、ウレタン・シーリング材の好適なR値範囲は1.00から1.15であることが支持された。特にNCOが若干リッチな1.05から1.07のR値範囲が各種性能バランスに優れていた。

R > 1.15の領域では、過剰なNCO成分が長時間残存するため表面にタックが残り生産性が劣る。また、R = 1.23では、JIS A 硬度が38 (焼付1日後) から50 (4日後) に変化した。これはFigure 4でR = 1.23にブロードな吸熱ピークが認められることと一致する。過剰NCO基の反応については以下の赤外吸収スペクトルにおいて論じるが、R = 1.15では過剰NCOの消失に3日を要した。

3.4 赤外吸収スペクトル

ウレタンポリマーの力学特性および溶出性 (衛生性・安全性) の観点からR = 1.00から1.15が好適範囲であることが明らかとなった。また、R値が大きくなるほど、架橋密度の上昇、すなわち、架橋点間分子量の減少が予測され、ポリマー中の網目がより緻密化するものと推定される。

Figure 8はR = 1.15のウレタンポリマーの反応後4時間 (上) と3日後 (下) の赤外吸収 (IR) スペクトルである。反応4時間後のスペクトルには2270 cm⁻¹付近にNCO基に由来するピーク¹³⁾ が明確に観測されている。一方、3日後には2270 cm⁻¹のピークが消失していた。同様にR = 1.00, 1.05, 1.10の3種のウレタンポリマーの焼付直後、2時間後、4時間後、3日後におけるNCO基由来の吸収バンドを追跡した (スペクトルは示していない)。R = 1.00の場合、NCOピークは焼付直後に消失、R = 1.05および1.10では、それぞれ、2および4時間後に消失した。R = 1.00以上の場合の残存未反応NCOの一部は空気中の水分と反応し、アミノ基と二酸化炭素を生成する。生成したアミノ基は残存NCOの一部と反応してウレア結合を生成し¹⁴⁾、架橋密度が上昇する。この傾向はR値の増大とともに顕著となる。

Figure 9は脂肪族ポリイソシアネート (C-2612)、N-4188に添加剤を配合したポリオール、両者の混合物のIR

Figure 8 IR spectra for urethane with R-value after thermal curing.

Figure 9 IR spectra of aliphatic diisocyanate, polyol compound and urethane sealing compound with additives.

スペクトルである。C-2612と混合物のIRスペクトルには2270 cm^{-1} にNCO基のピークが認められ、ポリオールには2270 cm^{-1} には何れのピークも認められなかった。一方、2900 cm^{-1} にはC-2612、ポリオール、それらの混合物の3者にメチル基、メチレン基のアルキル基ピークが認められた。開発した脂肪族ウレタン・シーリング材においては、R値を1.00から1.15の範囲に制御して2液の混合物をインラインで自動調製し、金属キャップにライニングして焼付硬化させる。2液の混合物において、IRの2900 cm^{-1} のアルキル基ピークを混合比により変化しない基準ピークと見做し、(2270 cm^{-1} NCOピーク面積) / (2900 cm^{-1} アルキル基ピーク面積) をR値に対しプロットした結果をFigure 10に示す。R = 0.88から1.29の範囲において一次の相関が見出された。これにより簡便なIR測定によって自動調製した2液混合液のR値を短時間で決定することが可能となった。

4. ま と め

R値（NCO基/OH基モル比）を変化させた脂肪族ポリイソシアネート（C-2612）とポリオール（N-4188：PTG-1000SN, P-1010NF, F-510）からなるウレタンポリマーの力学特性、溶出挙動を調査し、最適R値範囲を $1.00 \leq R \leq 1.15$ と決定した。NCO基過剰なR値範囲において動的粘弾性測定では広範な温度域にゴム状プラトーが現れ、低いJIS A硬度、低い圧縮永久ひずみを示し、シーリング材用基材ポリマーとして理想的な力学特性が得られた。また、R = 1.00以上で溶出性が著しく改善された。

添加剤を配合したウレタン・シーリング材においても引張特性およびキャップ性能評価から最適R値範囲が $1.00 \leq R \leq 1.15$ であることが確認できた。このR値範囲において密封性と開栓性に優れたシーリング材が得られた。

Figure 10 Primary correlation between R-value and peak area ratio of NCO/alkyl (-CH₂- and -CH₃).

IRスペクトルからウレタン反応後の過剰なNCO基は消失することが確認された。ウレア結合が形成されるものと推測され、これにより、架橋構造が強化され、ウレタン諸特性を向上させている。また、IR測定によりR値 vs. (2270 cm^{-1} のNCO基ピーク面積) / (2900 cm^{-1} のアルキル基ピーク面積) プロットから未知試料のR値を決定できる。これにより諸特性のバランスが最良のR値（1.05～1.07）を狙ってキャップ製造を行うことが可能となった。

References

- 1) Hammarling, L.; Gustavsson, H.; Svensson, K.; Karlsson, S.; Oskarsson, A.: *Food Add. Contam.*, **15** (2), 203 (1998)
- 2) Fantoni, L.; Simoneau, C.: *Food Add. Contam.*, **20** (11), 1087 (2003)
- 3) Frankhauser-Noti, A.; Biedermann-Bern, S.; Grob, K.: *Eur. Food Res. Tech.*, **223**, 447 (2006)
- 4) Kanno, S.; Kawamura, Y.; Mutsuga, M.; Tanamoto, K.: *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*, **47** (4), 196 (2006)
- 5) Takemura, Y.: *Kogyo Zairyo*, **46** (3), 28 (1998)
- 6) Moriga, T.; Yokota, H.; Tsuchida, T.; Yano, N.: US Patent 6872796 (2005)
- 7) Moriga, T.; Aoyama, N.; Tsuchiya, H.; Komaki, T.: US Patent 6878449 (2005)
- 8) Moriga, T.; Aoyama, N.; Tanaka, K.: *Polym. J.*, **47** (5), 400 (2015)
- 9) Mohapatra, S.; Mohanty, N.; Satapathy, J.; Guru, B.; Pal, N.: *J. Chem. Pharm. Res.*, **6** (4), 1126 (2014)
- 10) Krevelen, D.W.V.; Nijenhuis, K.T.: "Properties of Polymers (4th completely revised ed.)", Elsevier, Amsterdam, Chapter 13 (2009)
- 11) Shirasaka, H.; Yamashita, M.; Inagaki, T.; Inoue, S.; Okamoto H.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **72**, 123 (1999)
- 12) Takahashi, H.; Shibayama, M.; Hashimoto, M.; Nomura, S.: *Macromolecules*, **28**, 5547 (1995)
- 13) Furukawa, M.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **84**, 124 (2011)
- 14) Furukawa, M.: *Setchaku no Gijutsushi*, **31** (1), 1 (2011)

日本語表記参考文献

- 4) 菅野慎二, 河村葉子, 六鹿元雄, 棚元憲一: 食品衛生学雑誌, **47** (4), 196 (2006)
- 5) 竹村泰彦: 工業材料, **46** (3), 28 (1998)
- 11) 白坂仁, 山下恵美, 稲垣忠弘, 井上眞一, 岡本弘: 日本ゴム協会誌, **72**, 123 (1999)
- 13) 古川睦久: 日本ゴム協会誌, **84**, 124 (2011)
- 14) 古川睦久: 接着の技術誌, **31** (1), 1 (2011)