均質電子線照射による高分子材料間的高速接着

佐藤 浩 則^{1,*} 岩田 圭 祐^{2,*} 利根川 昭² 西 義 武^{1,2}

¹東海大学大学院工学研究科金属材料工学専攻

²東海大学大学院理工学研究科総合理工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 7 (2008), pp. 526-531

© 2008 The Japan Institute of Metals

Rapid Joining between Different Polymers Homogeneously Irradiated by Electron Beam

Hironori Sato^{1,*}, Keisuke Iwata^{2,*}, Akira Tonegawa² and Yoshitake Nishi^{1,2}

¹Department of Metallurgical Engineering, Graduate School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

²Department of Science and Technology, Graduate School of Science and Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

Joining between Nylon-film and Silicone-rubber was successfully developed by using homogeneous EB irradiation. Effects of electron beam (EB) irradiation on joining strength of different polymers without adhesive materials were investigated. Although excess EB-irradiation more than 300 kJ kg⁻¹ (kGy) apparently decreased the joining strength, the EB irradiation increased the joining strength of the joining sample between Nylon-film and Silicone-rubber. To discuss the influences of EB irradiation on the joining strength, electron spin resonance (ESR) signals related to dangling bonds were observed. Since EB irradiation generated dangling bonds on Nylon-film, dangling bonds probably supported the each other polymer at interface.

(Received November 21, 2007; Accepted April 9, 2008)

Keywords: electron beam, joining, polymer, Nylon film, Silicone rubber, dangling bond

1. 緒 言

現在、生体用高分子材料や、それらの複合材料の接着には接着剤による接着^{1,2)}や熱により溶着させる方法¹⁾がある。しかし、熱溶着させる方法では、局所的な加熱による材料本来の特性が変化してしまうことが懸念され¹⁾、接着剤を用いた接着においては、体内環境において悪影響を及ぼすことが懸念される³⁾。もし、接着剤や熱溶着を用いずに短時間で接着することが出来れば、これらの諸問題を解決できる画期的な接着方法となる。

一方、低エネルギーの電子線(EB)照射処理は、無機透明材料のぬれ性向上や防曇効果などの報告がある⁴⁻⁶⁾。この、ぬれ性向上や防曇効果は、EB照射によるダングリングボンドの形成により、表面エネルギーが向上するためとされている。シリコーンゴムではダングリングボンドの形成が確認されていないが、ナイロンフィルムにはEB照射により、ダングリングボンドの形成が確認されている⁷⁾。異種高分子間の接着では、表面エネルギーが重要な因子になりえるという報告もあり⁸⁾、革新的な接着方法が提案できる可能性がある。

ところで、生体用としてシリコーンゴムは人工弁(ボール弁)に用いられているが、膨張や強度面において破損の原因となることが報告されている⁹⁾。一方、ナイロンは比較的強度が高く、耐摩耗性も優れているため、生体用の中空糸や人

工腱として用いられており¹⁰⁾、シリコーンゴムと複合化することで、様々な生体分野への応用が期待できる。

さらに、滅菌処理として一般的な紫外線照射は処理に数時間を要するのに対し、EB照射は処理速度が秒単位で処理が終了し、医用・衛生材料技術としてだけでなく、高速滅菌処理として重要な技術である^{11,12)}。そのため、生体内への応用を考える上で、従来の接着技術に比べ、電子線照射により、短時間で異種高分子を接着し、さらに滅菌作用が期待できる。

そこで、本研究では、金属材料、半導体やセラミックスの表面物性の評価手法を基盤とし、従来の熱溶着や接着剤による手法以外の接着法として、ナイロンフィルムへのEB照射を行い、異種高分子材料の接着について評価した。

2. 実 験 方 法

2.1 電子線(EB)照射

本研究の試料はナイロンフィルム(ユニチカ製:エンブレム)とシリコーンゴム(篠田ゴム製:エルマ IS825)を用いた。ナイロンフィルムの試料形状は10 mm×10 mm×0.025 mm、シリコーンゴムは10 mm×10 mm×1 mmであった。試料作製は、Fig. 1に示すようにナイロンフィルムとシリコーンゴムを接触させた状態で、試料台に置き、その上からナイロン保護フィルム(厚さ:0.015 mm)で圧縮応力0.27 MPaを印加した状態で固定し、EBをナイロンフィルム側から照射し、ナイロンフィルムとシリコーンゴムの異種高分子同士を接着させた。EB照射後、ナイロン保護フィルムを

* 東海大学大学院生(Graduate Student, Tokai University)

Fig. 1 Schematic drawing of joining process unit.

取り外した。この際、試料と保護フィルム同士の接着は観察されない。

EB 照射処理にはエレクトロカーテンプロセッサ(株)岩崎電気 Type CB175/15/180L)を用いた⁴⁻⁶⁾。EB 照射処理条件は加速電圧 170 kV, 照射電流 2.0 mA とし, EB 照射処理雰囲気は酸素濃度 400 ppm 以下の大気圧窒素雰囲気とした。窒素の流量は 1.5 L s^{-1} である。EB 照射は試料を 150 mm 角の純アルミニウムの試料フォルダ上に置き, これをベルトコンベアに載せ, 照射を行い, コンベアスピードを 9.56 m min^{-1} で処理した。温度の上昇を避けるため, 一回の照射時間を 0.23 秒と一定とした。照射直後における試料の表面温度は 323 K 以下である。すなわち, EB 照射線量は, 照射回数を増加することにより照射線量を制御した。さらに, 試料の片面に電子線照射を行った。なお 1 回あたりの EB 照射線量は 43.2 kJ kg^{-1} (kGy) であった。照射線量の校正は RCD 線量フィルム (FWT-60-00: FAR WEST TECHNOLOGY, カリフォルニア州) と吸光度測定用専用リーダー (FWT-92D: FAR WEST TECHNOLOGY, カリフォルニア州) からなるラジオクロミックフィルムナイロン線量計を用いた。EB 照射による電子線の侵入深さ D_{th} の算出式を式 (1) に示す¹³⁾。

$$D_{th} = 66.7 V^{5/3} / \rho \quad (1)$$

ここで V は加速電圧 (kV), ρ は密度 (kg m^{-3}) である。ところで, 試料内の表面近傍における EB 侵入深さを求める前に, EB 源における電圧 (V_0) から試料表面における電圧 (V_s) まで EB が到達するまでのエネルギー損失 (電圧降下: ΔV) を計算することが必要である。そこで, EB 照射による電圧降下は式 (2) を用い算出を行った。

$$\Delta V = t \cdot V_0 / S \quad (2)$$

ここで, t は Ti の照射窓の厚さおよび N_2 ガス層の厚さ, V_0 は初期加速電圧, S は質量厚さである。この時, Ti 製の照射窓および N_2 ガス層それぞれの電圧降下を算出し, それを全体の電圧降下とした。以上の式より算出した, 電圧降下の値を元に, 式 (3) を用いて試料表面における電位 (V_s) の算出を行った。

$$V_s = V_0 - \Delta V \quad (3)$$

ここで, V_s は実効加速電圧, V_0 は初期加速電圧, ΔV は電圧降下である。この式より算出した実効加速電圧を式 (1) へ代入することで各試料の侵入深さを算出した。本装置の EB 照射窓はチタン製 ($\rho: 4540 \text{ kg m}^{-3}$) であり, 厚さが $10 \mu\text{m}$ の薄板を使用している。また照射窓から試料間は 30 mm であり, 大気圧の窒素ガス ($\rho: 1.13 \text{ kg m}^{-3}$) で満たされてい

Table 1 Calculated penetration depth by two methods.

	Wakalopoulos	Libby
Nylon film (μm)	190	289
Silicone rubber (μm)	221	336

ることから, 電子の運動エネルギーはフィラメントより発生された熱電子の発生時の $V_0 = 170 \text{ keV}$ から, 試料表面での $V_s = 128 \text{ keV}$ まで低下すると計算できる。

さらに, Libby の提案による質量厚さの算出法を用いての侵入深さは式 (4) より算出した¹⁴⁾。

$$l_0 = 1/150 \times E^{5/3} \quad (4)$$

ここで, l_0 (mg/cm^2) は質量厚さ, E (kV) は加速電圧である。初期の加速電圧である 170 keV の入射電子に対する mass thickness は約 34.8 mg/cm^2 と求まる。この値から Ti 膜および N_2 ガス層の mass thickness (1.78 mg/cm^2 , 0.15 mg/cm^2) を差し引いて, その残りの値から中への侵入深さを評価した。なお, 今回用いたナイロンフィルムの ρ は 1140 kg m^{-3} であり, シリコーンゴムの ρ は 980 kg m^{-3} である。

以上 2 つの算出法による侵入深さの関係を Table 1 に示す。

なお 1 回あたりの電子線照射線量は 43.2 kJ kg^{-1} ($0.426 \times 10^{12} \text{ em}^{-2} = 43.2 \text{ kGy}$) である。ここで, 金属材料に対する照射において一般的単位として用いられる電子数密度 (em^{-2}) は次式で示す¹⁵⁾。

$$Ng = DE / Cg \quad (5)$$

式中の Ng (em^{-2}) は 1 m^2 当たり毎秒の電子の 1 m^2 当たり毎秒の個数, DE (Sv/s) が単位時間当たりの線量当量, Cg ($(\text{Sv/s}) / (\text{e}/(\text{m}^2 \text{ s}))$) が線量当量率変換係数である。ここで, 本研究では 170 keV の加速電圧を用いており, この時の Cg は $0.1649 \times 10^{-13} ((\text{Sv/s}) / (\text{e}/(\text{m}^2 \text{ s})))$ である。これらのことから, 試料照射表面から接着界面までの距離は試料ナイロンとナイロン保護膜の厚さの和 ($40 \mu\text{m}$) であるので, 界面は完全に照射され, シリコーンゴムの厚さ (1 mm) の 20~30% 程度照射される計算となる。

2.2 接着強度

本研究ではナイロンフィルム-シリコーンゴムの接着強度を評価するために, Fig. 2 に示すように接着試料の両面を強力接着剤 (セメダイン(株): SUPER X) にてステンレス鋼棒 (泰豊トレーディングス: JIS 4318 相当 SUS304) と接着し, 引張試験片を作製し, 接着強度の評価を行った。

強度評価にはインストロン型引張試験機を用い, 引張速度 1 mm min^{-1} で行った。得られた応力-歪曲線から破断応力 (σ_f) と破断歪 (ϵ_f), 変形抵抗率 ($\Delta\sigma/\Delta\epsilon$) を求めた。

2.3 電子スピン共鳴 (ESR) 測定

EB 照射処理によるナイロンフィルムおよびシリコーンゴムのダングリングボンドの発生, および変化を確認するために, ESR 装置 (JES-FA200, 日本電子(株)) を用いてダングリングボンドの有無を測定した^{16,17)}。ESR の測定条件は, 試料を石英製の試料チューブに入れ, X-band (周波数: $9.4 \sim$

9.5 GHz) 100 kHz の変調磁場, 室温で測定した. マイクロ波の出力は 1 mW, 測定範囲は 316.9 mT か 326.9 mT までとした.

3. 結 果

3.1 EB 照射により接着させたナイロンフィルム-シリコンゴムの接着強度

Fig. 3 に接着させたナイロンフィルム-シリコンゴムの応力-歪曲線と照射線量の関係を示す. 未処理であっても, 接着させたナイロンフィルム-シリコンゴムの応力-歪曲線が得られ, 僅かな応力であるが, 接着することを確認した. Fig. 3 より, EB 照射を 129.6 kGy した試料は, 未照射試料よりも接着強度が明らかに増加することを確認した. 未照射時の最大応力が 0.58 MPa であるのに対し, 129.6 kGy 照射において 2.59 MPa と未照射時よりも約 4.5 倍高い値を示した. しかし, 129.6 kGy 以上に過剰照射し, 接着させたナイロンフィルム-シリコンゴムの接着強度は, 129.6 kGy 照射した試料よりも接着強度が減少したが, 未照射よりも高い値を示すことが確認できる.

さらに, 応力-歪曲線から, 各変形歪における抵抗応力で

Fig. 2 Schematic drawing of Sample.

ある変形抵抗応力と変形歪量にともなう変形抵抗応力の割合を示す変形抵抗率を求めた. 本研究で応力-歪曲線の破断時までの領域の傾きから求めた変形抵抗率は EB 照射により高まることを確認している.

一方, 未照射試料に比べ, EB 照射した試料の破断歪は一般的に低下するが, 86.4 kGy の照射した試料は破断歪が増加することを確認している.

3.2 EB 照射による各試料の強度比較

Fig. 4 にナイロンフィルムとシリコンゴムおよび接着させたナイロンフィルム-シリコンゴムの EB 照射前後の応力-歪曲線 (Fig. 4(a)) と初期歪量における各試料の応力-歪曲線 (Fig. 4(b)) の関係を示す. Fig. 4(b) より, 初期の歪量において, 接着させたナイロンフィルム-シリコンゴムの

Fig. 3 Stress-strain curves of joining sample between Nylon-film and Silicone-rubber at each dose of EB irradiation.

Fig. 4 Stress-strain curves of joining sample between Nylon-film and Silicone-rubber by EB irradiation, together with Nylon-film and Silicone-rubber, (a) and (b) are for long range (less than 200 MPa of stress and 400% of strain) and short range (less than 6.0 MPa of stress and 10% of strain).

Fig. 5 Changes in fracture stress (a) and fracture strain (b) of joining sample between Nylon-film and Silicone-rubber, Nylon-film, and Silicone-rubber against each EB irradiation dose.

変形抵抗応力はナイロンフィルムよりは低い、シリコーンゴムの変形抵抗応力よりも高い値を示すことを確認しているが、これは、EB 照射により接着強度が増大するだけでなく、シリコーンゴムが改質され変形抵抗が増大することも寄与している。

EB 照射がナイロンフィルムおよびシリコーンゴムの引張強度に及ぼす影響、さらには接着させたナイロンフィルム-シリコーンゴムの接着強度との関係を明確にするために、Fig. 5(a)にナイロンフィルム、シリコーンゴムおよび接着させたナイロンフィルム-シリコーンゴムの EB 照射線量と破断応力の関係を示す。EB 照射により、ナイロンフィルムやシリコーンゴムにおいて破断応力は減少傾向を示すが、接着させたナイロンフィルム-シリコーンゴムの破断応力は 129.6 kGy までの EB 照射で接着強度を 4.5 倍も向上させることを確認した。さらに、文献から熱溶着の接着強度は 5.5 MPa であり¹⁸⁾、接着剤の接着強度は約 2.5 MPa であるため¹⁹⁾、熱溶着の最大値よりは劣るが、接着剤と同等の接着強度が得られた。この結果は、高温が使えず、接着剤の使用が困難な場合に、電子線照射接着技術が効果的であることを示している。

Fig. 5(b)にナイロンフィルム、シリコーンゴムおよび接着させたナイロンフィルム-シリコーンゴムの照射線量と破断歪の関係を示す。129.6 kGy の照射により、接着させたナイロンフィルム-シリコーンゴムにおいて、照射前の破断歪を保持したまま接着強度が向上した。この結果から、EB 照射接着技術は接着強度が増大する処理であることを確認した。

4. 考 察

4.1 EB 照射による接着強度と接着破断歪に及ぼす影響

Fig. 5(a)において、ナイロンフィルムの破断応力は 129.6 kJ kg⁻¹ 以上の EB 照射において減少せず、シリコーンゴムの破断応力は減少した。この作用が影響し、ナイロンフィルム-シリコーンゴムの 129.6 kJ kg⁻¹ 以上の EB 照射によって、接着破断応力は減少した可能性が高い。

一方、Fig. 5(b)において、ナイロンフィルムの破断歪は、

86.4 kJ kg⁻¹ の EB 照射によって減少するが、シリコーンゴムの破断歪は減少しない。さらに、Fig. 5(a)に見えるように、86.4 kJ kg⁻¹ の EB 照射により接着強度が増加する傾向を示しており、この作用の効果により、接着破断歪も増加した可能性が高い。

さらに、ナイロンフィルムの破断歪は 129.6 kJ kg⁻¹ 以上の EB 照射によって減少し、シリコーンゴムの破断歪は 216 kJ kg⁻¹ 以上の EB 照射によって減少した。これらの作用が相互に影響し、接着破断歪は 216 kJ kg⁻¹ 以上の EB 照射によって減少傾向を示した可能性が高い。

以上の結果と考察から、86.4~129.6 kJ kg⁻¹ の EB 照射処理は、短時間で接着強度が高く、破壊歪も低下しないため、最適条件となる可能性が高い。

4.2 EB 照射によるダングリングボンドの形成

EB 照射によるダングリングボンドの存在を確認するために、ESR によるシグナルを測定した。Fig. 6 に EB 照射前後のナイロンフィルムおよびシリコーンゴムの ESR スペクトルの測定結果を示す。未照射の試料では両材料共に明確な ESR シグナルが観察されないことから、試料中にダングリングボンドがほとんど存在しない。

129.6 kGy 照射したナイロンフィルムでは ESR シグナルが見られ、試料中に 7.6×10^{13} Spin mm⁻³ のダングリングボンドが存在することを確認し、432 kGy 照射時では、 2.4×10^{14} Spin mm⁻³ のダングリングボンドを確認した。一方、EB 照射したシリコーンゴムでは明確な ESR シグナルが見られなかった。しかし、Fig. 5 においてシリコーンゴムの強度低下が見られており、明確な ESR シグナルが確認できなかったが、432 kGy EB 照射した試料では僅かに ESR シグナルが観察され、各照射条件において再現性が得られていることから、ダングリングボンドが形成している可能性もある。

以上のことから、ナイロンフィルムだけでなくシリコーンゴムにも、EB 照射することにより、界面分子間に適度な量 ($7.6 (\pm 0.6) \times 10^{13}$ Spin mm⁻³) のダングリングボンドが形成され、ナイロンフィルムとシリコーンゴムの活性化した表面

分子とが結合し、接着強度が増加した可能性が高いと考えられる。

一方、432 kGy 照射時のナイロンフィルムには 129.6 kGy 照射時よりも多くのダングリングボンドが形成されており、過剰な量 ($2.4(\pm 0.8) \times 10^{14} \text{Spin mm}^{-3}$) のダングリングボンドが形成されているが、原子(分子)間の切断が、余りに多く存在することで、ナイロンフィルムの強度低下を引き起こし、さらに、接着強度の低下を誘起した可能性もある。

同様に ESR シグナルの検出が困難なシリコーンゴムへの 432 kGy の照射はダングリングボンドの僅かな存在を示すことから、ナイロンと同様な機構で強度劣化を引き起こしたと考えられる。

Fig. 6 ESR signals on Nylon-film (a) and Silicone-rubber (b) by EB irradiation.

4.3 EB 照射による接着させたナイロンフィルム-シリコーンゴムの変形抵抗率の変化

ナイロンフィルムとシリコーンゴムおよび接着させたナイロンフィルム-シリコーンゴムの各照射量の試料における変形抵抗率の変形歪依存性を Fig. 7-(a) に示す。変形抵抗率は変形ひずみの増加に伴い低下することが確認出来る。接着させたナイロンフィルム-シリコーンゴムの変形抵抗率はナイロンフィルム、シリコーンゴムの変形抵抗率の間の値を示すことが確認された。

さらに、Fig. 7-(a) から初期変形歪領域のみ取り出し、この初期変形抵抗率の照射量依存性を Fig. 7-(b) に示す。Fig. 7-(b) より、ナイロンフィルム、シリコーンゴムおよび、接着させたナイロンフィルム-シリコーンゴムは照射量の増加とともに変形抵抗率が高くなる傾向を示している。これは、EB 照射によって、Fig. 3 で示した接着強度の増加と同様の傾向を示す。しかし、432 kGy 照射時に接着強度は 129.6 kGy 照射時よりも低い値を示すが、変形抵抗率はそれよりも高い値を示している。これは、Fig. 7-(b) に見られるシリコーンゴムの EB 改質効果により、主に説明できる。柔らかいシリコーンゴムはダングリングボンドが形成されても、分子の移動が容易なため、短時間しか存在することができず、過剰に存在しにくいため延性が低下せず、EB 照射により分子間間隔がポテンシャルカーブの最適値に近づく方向に作用する場合に、この説明が成立する。

5. 結 言

本研究では、高分子間(ナイロンフィルム-シリコーンゴム)の EB 照射による接着について検討を行うため、照射前後におけるこれらの高分子間の接着強度の変化を測定した。その結果、EB 照射後のナイロンフィルム-シリコーンゴムは、未照射よりも高い接着強度を示した。さらに、86.4~

Fig. 7 Changes in deformation resistivity against strain at each EB irradiation dose (a) and changes in deformation resistivity against each EB irradiation dose (b) of joining sample between Nylon-film and Silicone-rubber, Nylon-film, and Silicone-rubber.

129.6 kJ kg⁻¹ の EB 照射処理は、短時間で接着強度が高く、破壊歪も低下しないため、最適条件となる可能性が高いことを確認した。接着させたナイロンフィルム-シリコーンゴムは 129.6 kGy までの EB 照射で接着強度を 4.5 倍も向上することを確認した。この結果は、熱溶着の接着強度よりは劣るが、接着剤と同等の接着強度が得られることを示している。すなわち、高温が使えず、接着剤の使用が困難な場合に、EB 照射接着技術が効果的であることを確認した。

接着強度の増大は、EB 照射により、界面分子間に適度な量のダングリングボンドが形成され、ナイロンフィルムとシリコーンゴムの表面分子とが結合し、接着強度が増加した可能性が高いためと考えられる。

一方、ナイロンフィルムに 432 kGy 照射時には 129.6 kGy 照射時よりも多くのダングリングボンドが形成されており、過剰な量のダングリングボンドが形成されたことによって、ナイロンフィルムの強度低下があり、さらには接着強度が低下した可能性がある。また、明確なシリコーンゴムの ESR シグナルは観察出来なかった。これはシリコーンゴムの分子運動の容易さから、もし、ダングリングボンドが形成されても、存在時間が微小であると仮定すると、消滅し、ESR シグナルが観察されないことで説明できる。すなわち、シリコーンゴムに形成した微小時間存在するダングリングボンドが接着に寄与している可能性もある。

文 献

- 1) M. Kobayashi: *Plastics*. **41**(1990) 84-89.
- 2) T. Nakayasu and Y. Oohashi: *Technology on Adhesion & Sealing*. **46**(2002) 451-456.
- 3) T. Hayashi: *J. Japan Welding Society* **39**(1990) 141-146.
- 4) K. Oguri, K. Fujita, M. Takahashi, Y. Omori, A. Tonegawa, N. Honda, M. Ochi, K. Takayama and Y. Nishi: *J. Mater. Res.* **13**(1998) 3368-3371.
- 5) K. Oguri, N. Iwataka, A. Tonegawa, Y. Hirose, K. Takayama and Y. Nishi: *J. Mater. Res.* **16**(2001) 553-557.
- 6) K. Oguri and Y. Nishi: *Mater. Trans.* **45**(2004) 1346-1349.
- 7) R. Suenaga, M. Kanda, N. Hironaka and Y. Nishi: *J. Japan Inst. Metals*. **72**(2008) 35-38.
- 8) T. Shimaru: *Technology on Adhesion & Sealing*. **3**(1959) 121-130.
- 9) M. M. McHenry, E. A. Smeloff, W. Y. Fong, G. E. Miller, Jr. and P. M. Ryan: *J. Thorac. Cardiovasc. Surg.* **59**(1970) 413.
- 10) T. Hayashi and T. Masuda: *J. Society Mater. Sci.* **39**(1990) 141-146.
- 11) A. Kasashima, N. Iwataka, J. Kawano, N. Honda and Y. Nishi: *J. Adv. Sci.* **9**(1997) 70-71.
- 12) S. Kinoshita: *J. Illum. Engng. Inst. Jpn.* **91**(2007) 210-215.
- 13) R. Christenhusz and L. Reimer: *Z. Angew. Phys.* **23**(1967) 396-404.
- 14) W. F. Libby: *Anal. Chem.* **19**(1947) 2-6.
- 15) N. Tsououfanidis: *Measurement and Detection of Radiation* (in Japanese: Houshyasen Keisoku no riron to ensyuu), (Gendai Kougakusya, Tokyo, 1983) pp. 543-552.
- 16) Y. Nishi, A. Mizutani, A. Kimura, T. Toriyama, K. Oguri and A. Tonegawa: *J. Mater. Sci.* **38**(2007) 89-92.
- 17) N. Yamaguchi, K. Oguri, A. Tonegawa and Y. Nishi: *J. Japan Inst. Met.* **68**(2004) 198-201.
- 18) M. Matsutani: *Plastics Gijutu Manual*, (Rikougakusya, Tokyo, 1989) pp.7.6-7.7.
- 19) S. Takahashi: *Zairyou Kagaku*. **33**(1996) 206-214.