研究論文

フッ素ゴムの特性に与える大気 UV 処理の影響とメタライジング法

鶴田 由佳^{a,b,d,*}, 梅田 泰^{b,c}, 堀内 義夫^{b,c}, 本間 英夫^b,
高井 治^b, 田代 雄彦^{b,c}

^a 関東学院大学 大学院工学研究科 (〒 236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1)

^b 関東学院大学 材料・表面工学研究所 (〒 250-0042 神奈川県小田原市荻窪 1162-2)

^c 関東学院大学 総合研究推進機構 (〒 236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1)

^d エビナ電化工業(株) (〒 144-0033 東京都大田区東糀谷 5-22-13)

Effect of Atmospheric UV on Fluororubber Properties and Metallizing Method

Yuka TSURUTA^{a,b,d,*}, Yasushi UMEDA^{b,c}, Yoshio HORIUCHI^{b,c}, Hideo HONMA^b,
Osamu TAKAI^b and Katsuhiko TASHIRO^{b,c}

^a Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1 Mutsuurahigashi, Yokohama, Kanagawa 236-8501)

^b Materials and Surface Engineering Research Institute, Kanto Gakuin University (1162-2 Ogikubo, Odawara, Kanagawa 250-0042)

^c Research Advancement and Management Organization, Kanto Gakuin University (1-50-1 Mutsuurahigashi, Yokohama, Kanagawa 236-8501)

^d Ebina Denka Kogyo Co., Ltd. (5-22-13 Higashikojiya, Ota, Tokyo 144-0033)

We investigated fluororubber metallization using atmospheric UV, which has no environmental impact caused by chemical substances. No marked change was found in the contact angle, which is one indicator of successful plating pretreatment. When FT-IR and XPS were used to assess modification, no change was observed in FT-IR measurements. Modifications were observed in XPS measurements, presumably because modification occurred on the surface layer. When plated on fluororubber that had not been UV-treated, the adhesion strength was approximately 0.5 kN/m. However, results indicated that UV treatment increased it to 1.0 kN / m or more depending on the conditions. Results show that the surface of fluororubber containing calcium carbonate filler becomes smooth and reduces the adhesion strength in conditions of strong UV irradiation intensity.

Keywords : Atmospheric UV, UV Treatment, Fluororubber, Plating on Rubber

1. 緒 言

ロボット産業や半導体産業等でも、パッキン、シールやリング等が使用され、その材料の一種であるフッ素系ゴムは、耐熱性・耐化学薬品性・耐候性等に優れるが、他のゴムと比較し高価なため、長期使用の要望が高い^{1,2)}。

また、送管の結合部に使用する O-リング等の静電や帯電を抑制するため、カーボンブラック等のフィラーをゴム中に添加し、これらを防止する製品も販売されているが³⁾、添加量が多くなるとゴム自体の特性を損失するため^{4,5)}、静電や帯電を完全に排除することはできない。

食品や化粧品分野では香料によるゴムパッキン等への着香(匂い付着)から製品への移香の問題が顕在化しており、製品の切り替え時に、強い薬剤を使用した長時間の Cleaning in place (CIP) 洗浄が必須である。この強い薬剤の使用により、ゴムパッキン等が短時間で劣化すると、一部が脱落して製品への異物混入の原因ともなりうる⁶⁾。

金属でゴム表面を覆うことで、静電・帯電、着香を防止することはできるが、金属とゴムの接合・複合化では金属膜が

厚く⁷⁾、ゴムの特性である柔軟性が失われるため、めっき技術のように薄膜でゴム表面を覆うことはフッ素ゴムの用途を広げることにつながる。

現在、不導体材料へのめっき前処理には、有害物質の六価クロム含有のクロム酸と硫酸の高濃度エッチング液等が国内外で広く使用されている⁸⁾。しかしながら、この手法は 2024 年の REACH 規制により使用できなくなる可能性が極めて高い^{9)~12)}。

近年、ほかの手法として工業的に広く展開されているゴムと金属との加硫接着技術がある。ゴム加硫反応とゴム / 金属接着反応という 2 つの反応を金型内で同時に完結する効率的で経済的に作製可能な製造方法である。しかし、接着品質を高めるためには、接着反応とゴム加硫反応をバランスよく進行させ、レベルの高い材料設計技術、製造技術を必要とすることから技術的課題が残る¹³⁾。

また、分子接合技術を用いためっきプロセスとして、フッ素ゴム表面にコロナ放電処理後、6-(3-トリエトキシシリルプロピルアミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオールモノナトリウム塩のエタノール / 水混合溶液の分子接合剤を使用する手法もあるが、処理液が複雑である¹⁴⁾。

そこで、我々が提案している環境に優しいエッチング手法

* E-mail : kobayashi-y@ebinadk.com

の一つである大気 UV 処理を用い^{15),16)}、難めっき材料のフッ素系ゴム表面を改質し、めっき金属で被覆することによって、ゴム自体の特性を低下させずに、静電や帯電防止などの様々な特性付与可能な高密着めっき法の検討を行った。

本研究では、2種の異なるフィラー含有のフッ素系ゴムを用い、UV ランプからサンプル表面までの距離や処理時間を変化させ、密着強度への影響を精査するとともに、天然ゴムとの比較を行ったので報告する。

2. 実験方法

2. 1 試験基板

試験基板には、黒色の天然ゴム(タイガースポリマー製、天然ゴム HS65 グレード 以下天然ゴム)、カーボンフィラーを含有した黒色のフッ素ゴム(森清化工製、NEXUS217 以下 Black NEXUS)、炭酸カルシウムフィラーを含有した白色のフッ素ゴム(森清化工製、NEXUS217W 以下 White NEXUS)を 20 mm×50 mm×2 mm に切り出して用いた。

2. 2 大気 UV 処理方法

UV 照射装置には、300 W の低圧水銀ランプを備えた小型紫外線表面処理装置(江東電気製、KOL1-300S)を用い、大気雰囲気下で UV 照射を行った。また、UV ランプ表面から試験基板表面までの距離(以下、照射距離)が 30 mm~90 mm となるように UV 照射装置内で高さ調節し、1~10 分で処理

した。UV 強度はランプの主波長である 253.7 nm と副波長の 184.9 nm を紫外線積算光量計(浜松ホトニクス製、MODEL C8026)で測定した。なお、本実験で使用したランプの積算稼働時間は 155 時間である。

2. 3 めっき工程

一連のめっき工程を表 1 に、工程で使用した薬品を表 2 に示す。アルカリ脱脂およびコンディショナーは表面調整および濡れ性付与を目的とした。また、触媒化後の無電解 NiP めっきは導電性付与、無電解 CuNiP めっきは熱処理による NiP めっき膜の酸化膜形成に伴う層間剥離の抑制を目的に行った。引き続き、活性化にて CuNiP めっき膜上の酸化膜除去を行い、密着強度評価のためにストライク銅めっき及び装飾銅めっきで約 25 μm 成膜した。

2. 4 接触角測定

大気 UV 処理による濡れ性特性の変化を検証するために、接触角を接触角計(MSA KRUSS 製、ヤングプラス法(2 μL))にて測定した。なお、接触角は大気 UV 処理後 24 時間以内に測定した。

2. 5 表面形態観察

大気 UV 処理後の表面形態を FE-SEM (日本電子製、JSM-7800F Prime)にて観察した。倍率は 2000 倍、加速電圧 1.0 kV で観察した。また、ゴムの表面粗さをナノサーチ顕微鏡(オリンパス製、LEXT OLS4500)にて倍率 2000 倍の視野にて

Table 1 Plating process

Atmospheric UV treatment 1~10 min.
↓
Alkaline degreasing
▽
Conditioner
▽
Catalyzing 1
▽
Activation 1
▽
Catalyzing 2
▽
Activation 2
▽
Electroless NiP plating
▽
Catalyzing 3
▽
Electroless CuNiP plating
▽
Annealing 75 °C 60 min.
↓
Activation 3
▽
Electro Cu plating (strike)
▽
Electro Cu plating (decorative)
▽
Annealing 75 °C 60 min.

▽ : 4 times rinsing with water
↓ : Without rinsing

Table 2 Pretreatment and plating conditions

Alkaline degreasing	NaOH	100 g/dm ³	65 °C	3 min.
Conditioner	C/C231 (ROHM&HAAS)	100 mL/dm ³	45 °C	1 min.
Catalyzing 1,2	PdCl ₂	0.3 g/dm ³	45 °C	5 min.
Catalyzing 3	PdCl ₂	0.3 g/dm ³	R.T.	30 sec.
Activation1,2	NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	20 g/dm ³	45 °C	1 min.
Activation 3	H ₂ SO ₄	100 mL/dm ³	R.T.	1 min.
Electroless NiP plating bath	NiSO ₄ · 6H ₂ O	26.3 g/dm ³	45 °C	3 min.
	C ₆ H ₈ O ₇	19.2 g/dm ³		
	C ₂ H ₅ NO ₂	7.5 g/dm ³		
	(NH ₄) ₂ SO ₄	26.4 g/dm ³		
	NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	21.2 g/dm ³		
	Na ₂ S ₂ O ₃	2.0 ppm		
	Bi	1.0 ppm		
pH 8.0 (H ₂ SO ₄ sol.& NaOH sol.)				
Electroless CuNiP plating bath	CuSO ₄ · 5H ₂ O	7.0 g/dm ³	45 °C	5 min.
	NiSO ₄ · 6H ₂ O	3.0 g/dm ³		
	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	15 g/dm ³		
	H ₃ BO ₃	15 g/dm ³		
	NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	19.4 g/dm ³		
	LiOH	1.0 g/dm ³		
	Surfynol465 (Nisshin Kagaku)	100 ppm		
	NaOH	5.55 g/dm ³		
pH 9.0 (H ₂ SO ₄ sol.& NaOH sol.)				
Electro Cu plating bath (strike)	CuSO ₄ · 5H ₂ O	50 g/dm ³	R.T.	ca. 1 μL
	H ₂ SO ₄	250 g/dm ³		
	Cl ⁻	60 ppm		
	CU-BRITE 21MU (JCU)	5 mL/dm ³		
	CU-BRITE STB (JCU)	0.5 mL/dm ³		
Electro Cu plating bath (decorative)	CuSO ₄ · 5H ₂ O	250 g/dm ³	R.T.	ca. 24 μL
	H ₂ SO ₄	50 g/dm ³		
	Cl ⁻	60 ppm		
	CU-BRITE EP30A (JCU)	1 mL/dm ³		
	CU-BRITE EP30B (JCU)	0.3 mL/dm ³		
	CU-BRITE EP30C (JCU)	4 mL/dm ³		

フィラーによる凹凸影響を避けるため、 $10\ \mu\text{L} \times 10\ \mu\text{L}$ で面の算術平均粗さSaを3か所測定し、その平均値を採用した。

2. 6 密着強度測定

電気Cuめっき後の密着強度は、基板に5 mm幅の切り込みを2箇所作製し、引っ張り試験機(東洋精機製作所製、ストログラフ E2-L05)にて垂直引きはがし試験を実施した。また、フッ素ゴムに関しては追加熱処理を120℃、60分行った。強度は2点の平均値を採用した。

2. 7 大気UV処理前後のフッ素ゴム表面分析

大気UV処理前後の表面分析をXPS(日本電子製、JPS-9010MX)およびFT-IR(日本分光製、FT-4100およびATR-PRO1(Geプリズム))にて行った。

3. 結果および考察

3. 1 大気UV処理による濡れ性への影響

照射距離を30 mm, 60 mm, 90 mmとし、それぞれ処理前後のUV強度を測定した結果を表3に示す。照射距離が長くなるにつれて強度は弱くなるものの、処理前後での強度は安定していた。各種試験基板の照射距離を変化させ、大気UV処理時間を0~10分に変化させた時の接触角の挙動を図1に示す。その結果、図1 a)の天然ゴムは大気UV処理時間にほぼ比例して接触角は低下し、改質処理によって濡れ性は向上することが分かった。一方、フッ素ゴムは図1 b)のBlack NEXUSで処理時間5分までは接触角の低下傾向はあるものの、処理時間10分で横ばいもしくは上昇している。さらに図1 c)のWhite NEXUSでは接触角の低下は見られず処理時間と濡れ性向上の因果関係は見られなかった。

したがって、フッ素ゴムは天然ゴムよりUV照射に対する耐久性に優れていることが分かった¹⁷⁾。また、接触角では明らかなフッ素ゴムへの改質効果は判定できなかった。

3. 2 大気UV処理による表面形態への影響

大気UV処理を3分および10分を行った時の表面形態および表面粗さを図2に示す。天然ゴムとBlack NEXUSではいずれの照射距離でも表面形態および粗さに目立った差は見られず、大気UV処理では表面形態を変化させるエッチング効果はないことが示唆された。一方、White NEXUSでは照射時間が長く(10分)、かつ照射距離の短い30 mmでは素材と比較しても粗さは小さくなり、平滑化されていることがわかった。照射時間が長くても、照射距離の長い90 mmでは大気UV処理前と表面形態に差はほとんど見られず、粗さの変化も照射距離が短い場合に比べて軽微であった。White NEXUSでは表3で示したランプ強度の強い照射距離30 mm及び60 mmにおいて長時間処理を行うと、エッチング効果により表面は平滑化したと考えられる。White NEXUSとBlack NEXUSで表面のエッチング効果に差が見られたのは、白色の方が黒色よりもUVが吸収されやすいため¹⁸⁾、より強い効果生じたと考えられる。

3. 3 密着強度への影響

天然ゴムにおける大気UV処理時間と密着強度の関係を図3に示す。その結果、未処理で密着強度は0.13 kN/m、処理時間1分で0.50 kN/mを示し、大気UV処理で密着強度は向上するが、処理時間や照射距離を変化させても密着強度に

ほとんど影響しないことが分かった。3. 1項で処理時間を長くすると接触角は低下する傾向は見られたが、密着強度に有意な変化はなく、大気UV未処理のサンプルを含め、すべての密着強度試験後のめっき皮膜側の裏面全面に黒いゴム成分が付着していた。これは材料破壊が起こっていることを示している。図4に天然ゴムを大気UV処理した際のFT-IRのスペクトル結果を示す。未処理から処理時間が長くなるにつれ、水酸基、カルボニル基、不飽和結合の増加が見られ、処理時間に応じて改質は進んでいることがわかった。水酸基の増加で濡れ性は向上し、めっきの密着性も未処理に比べて向上したと考えられるが、大気UV処理時間に比例して密着強度は向上しなかった。これは同時に発生するオゾンによる素材自体の劣化が一因と考えられる^{19)~21)}。また、大気UV処理後の天然ゴム自体の機械的強度よりめっき皮膜と、天然ゴムとの密着力の高いことが考えられる。

Table 3 Irradiation intensity (mW/cm^2) of the lamp (operating time; 155 Hr)

Wave length	Before treatment			After treatment		
	30 mm	60 mm	90 mm	30 mm	60 mm	90 mm
184.9 nm	8.2	5.2	3.3	8.2	5.2	3.3
253.7 nm	82.8	71.1	60.2	82.5	72.0	58.3

Fig. 1 Changes in contact angle under various atmospheric UV irradiation conditions
a) Natural rubber, b) Black NEXUS, c) White NEXUS

3 min.	Before treatment	30 mm	60 mm	90 mm
Natural Rubber				
Roughness (Sa)	0.09 μm	0.09μm	0.10μm	0.07 μm
Black NEXUS				
Roughness (Sa)	0.15 μm	0.15μm	0.14 μm	0.15 μm
White NEXUS				
Roughness (Sa)	0.16 μm	0.10 μm	0.11 μm	0.18 μm

10 min.	Before treatment	30 mm	60 mm	90 mm
Natural Rubber				
Roughness (Sa)	0.09 μm	0.10 μm	0.09 μm	0.09 μm
Black NEXUS				
Roughness (Sa)	0.15 μm	0.17 μm	0.16 μm	0.16 μm
White NEXUS				
Roughness (Sa)	0.16 μm	0.11 μm	0.09 μm	0.17 μm

Fig. 2 Surface morphologies at each irradiation distance after atmospheric UV treatment and arithmetic mean roughness (Above 3 min. Below 10 min.)

Fig. 3 Relationship between atmospheric UV irradiation time and adhesion strength on Natural rubber

Fig. 4 FT-IR spectrum before and after UV irradiation on Natural rubber

次に、フッ素ゴムにおける大気 UV 処理時間と密着強度の関係を図 5 に示す。その結果、図 5 a) の Black NEXUS では未処理の場合 0.33 kN/m であった。処理時間 3 分まで密着強度は向上し、照射距離 30 mm で最大強度 1.57 kN/m を示した。一方、図 5 b) の White NEXUS は未処理で 0.54 kN/m であり、大気 UV 処理により最大 1.66 kN/m の密着強度を得たが、照射距離 30 mm、60 mm においては処理時間ごとの強度ばらつきが大きく、最長の 10 分間処理を行うと密着強度は低下する傾向にあった。一方、照射距離 90 mm は 10 分で密着強

Fig. 5 Relationship between atmospheric UV irradiation time and adhesion strength
a) Black NEXUS, b) White NEXUS

Fig. 6 Relationship between atmospheric UV irradiation time and arithmetic mean roughness Sa (D = 90 mm)

度が向上する傾向が見られ、これは Black NEXUS の傾向に近いものであった。照射距離 30 mm 及び 60 mm で密着強度にばらつきが大きく、処理時間の長い場合に密着強度が低下したのは、3. 2 項で示したように過剰改質でゴム表層の平滑化が進み、密着強度のばらつきにつながったと考えられる²²⁾。一方、照射距離 90 mm は表 3 から照射強度が低いため、表面改質が徐々に進み、処理時間の長い 10 分で最も密着強度は高くなったと考えられる。

照射距離 90 mm で大気 UV 処理を行った場合の表面粗さ変化を図 6 に示す。その結果、表面粗さに著しい変化はなく、規則性もみられなかった。めっきの密着性に大きな影響を及ぼす表面粗さの変化はみられないことから、本研究で密着強度の向上したのは大気 UV 処理の改質効果によるものと考えられる。

フッ素ゴムをさらに 120 °C、1 時間の熱処理を行った密着強度の結果を図 7 に示す。その結果、Black NEXUS (図 7 a)), White NEXUS (図 7 b)) ともに密着強度は著しく変化せず、照射距離と密着強度の関係にも有意な変化は見られなかった。熱処理による White NEXUS の強度の不安定さも解消しない。しかしながら、White NEXUS (図 5 b), 図 7 b)) の照射距離 90 mm は熱処理条件により全体的に密着強度は向上したことから、表 3 のランプ強度の最も弱い条件が最適であったと考えられる。すなわち、照射距離 30、60 mm で 10 分処理した場合、UV 強度過剰で、オーバーエッチングにより表面の平滑化が起こり密着強度は低下したと考えられる。

Fig. 7 Relationship between atmospheric UV irradiation time and adhesion strength after annealing (120 °C)
a) Black NEXUS, b) White NEXUS

3. 4 XPS による大気 UV 処理前後のフッ素ゴム表面分析

照射距離 30 mm で未処理と 3 分大気 UV 処理した基板を XPS により測定した。その結果を図 8 に示す。Black NEXUS, White NEXUS 共に大気 UV 処理後ではフッ素樹脂が空気中の酸素と反応することで見られる 531 eV 付近に見られる O の鋭いピーク²³⁾が消失した。C に関連する 280~295 eV の領域では Black NEXUS, White NEXUS 共にフッ素ゴムの構造に由来する CF₂, CF₃ ピークの他, Black NEXUS では CH-CH のピーク, White NEXUS では CH-CH および C=N のピークが確認された。これらは加硫および離型剤に含まれる成分に由来するものと考えられる²⁴⁾。大気 UV 処理後は 285 eV 付近の CH-CH 基が消失していた。さらに, Black NEXUS では処理後に C-OH 基の出現が確認された。

以上の結果, 大気 UV 処理によってフッ素ゴム表面は改質されていることが認められ, この改質効果がめっき密着の向上につながったと考えられる。

3. 5 FT-IR による大気 UV 処理前後のフッ素ゴム表面分析

White NEXUS の FT-IR の測定スペクトルを図 9 に示す。その結果, UV 処理前後でピークに有意な差はまったく見られず, FT-IR では大気 UV による改質効果は確認できなかった。すなわち, 3. 3 項及び 3. 4 項の結果から極最表面のフッ素ゴム成分のみが大気 UV により改質されることが明らかとなった。

以上の結果から, 大気 UV 処理による改質変化は極最表面で生じるため, 深さ数 μm を観察する FT-IR では差異が認められず, 数 nm を観察可能な XPS でのみ変化が認められたと考えられる^{25),26)}。

Fig. 9 FT-IR spectrum before and after UV irradiation on White NEXUS

Fig. 8 XPS spectrum before and after UV irradiation
a) Black NEXUS, b) White NEXUS

4. 結 言

天然ゴムおよびフッ素ゴム 2 種に対し、大気 UV 処理を前処理に用いたメタライズ手法を検討した結果、以下の結論を得た。

- 1) 天然ゴムは処理時間に伴って接触角は低下し、濡れ性は向上する傾向にあるが、フッ素ゴムは顕著な傾向は認められなかった。
- 2) 天然ゴムは、未処理 0.13 kN/m に対し、大気 UV 処理 1 分で 0.50 kN/m の密着強度が得られた。Black NEXUS では未処理 0.33 kN/m に対し、大気 UV 処理 3 分まで比例的に密着強度は向上し、1.57 kN/m の密着強度が得られた。さらに、White NEXUS は未処理 0.54 kN/m に対し、照射距離 90 mm のとき大気 UV 処理 10 分で 1.66 kN/m の最大密着強度を得た。照射距離の短い場合は処理時間 10 分で密着強度は低下する傾向にあり、これは UV 強度過剰で、オーバーエッチングにより表面の平滑化が起こったためと考えられる。
- 3) フッ素ゴムは大気 UV 処理後に極最表層だけ改質されていることが分かった。大気 UV 処理後に表面粗さの増大はみられないことから、極表層の改質によりフッ素ゴムへのメタライジングは可能となることが明らかになった。

謝 辞

本研究の一部は、JKA 補助事業・競輪(2019M-118)の補助を受け実施しました。ここに謝意を表します。

(Received October 1, 2021 ; Accepted December 16, 2021)

文 献

- 1) J. Matsuda, K. Suzuki ; *J. Society of Rubber Science and Technology, Japan*, **63**, 195 (1990).
- 2) G. Kojima ; *J. Society of Rubber Science and Technology, Japan*, **51**, 897 (1978).
- 3) N. Urabe, H. Takatsugi, M. Ito, H. Toko, M. Fukui ; *J. Society of Rubber Science and Technology, Japan*, **68**, 62 (1995).
- 4) H. Takatsugi ; *J. Society of Rubber Science and Technology, Japan*, **76**, 192 (2003).
- 5) K. Inoue, T. Ito, T. Miura, H. Kaneko, M. Kuromoto, M. Sumida ; *J. Society of Rubber Science and Technology, Japan*, **74**, 35 (2001).
- 6) H. Shimizu ; *Beverage Japan*, No. **267**, p.83 (2004).
- 7) T. Nagai ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **67**, 654 (2016).
- 8) K. Saito, H. Honma, T. Yamashita, I. Koiwa ; *Shin Mekki Gijutsu*, p. 252 (Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd., 2007).
- 9) H. Noguchi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **53**, 364 (2002).
- 10) T. Matsuura ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **66**, 178 (2015).
- 11) Y. Akao ; *Micro Mechatronics*, **61**, (217), 1 (2017).
- 12) J. Heermann ; *Galvanotechnik*, **2**, 173 (2021).
- 13) S. Iizumi ; *The Adhesion Society of Japan*, **40**, 107 (2004).
- 14) H. Hirahara, T. Kudo, K. Mori, Y. Matsuno, K. Mori ; *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **86**, (9), 321 (2013).
- 15) Y. Nakabayashi, Y. Umeda, K. Tashiro, H. Honma, H. Kouzai ; *Journal of Materials Science and Engineering B*, **7**, 272 (2018).
- 16) Y. Horiuchi ; *Mater. Sci. Tech. Japan*, **58**, 52 (2021).
- 17) K. Tashiro ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **72**, 450 (2021).
- 18) N. Baba, T. Sueki, E. Jojima ; *Jissen Women's Univ. Bulletin of Faculty of Life Sciences*, **44**, 126 (2007).
- 19) Y. Takano ; *J. Society of Rubber Science and Technology, Japan*, **40**, 248 (1967).
- 20) M. Urabe ; *J. Society of Rubber Science and Technology, Japan*, **35**, 589 (1962).
- 21) T. Matsuda ; *J. Society of Rubber Science and Technology, Japan*, **30**, 861 (1957).
- 22) S. Tsutsui ; *J. Society of Rubber Science and Technology, Japan*, **78**, 218 (2005).
- 23) Y. Momose, Y. Tamura, M. Ogino, and S. Okazaki ; *Journal of Vacuum Science & Technology*, **A10**, 229 (1992).
- 24) K. Tokuhira ; *J. Society of Rubber Science and Technology, Japan*, **73**, 298 (2000).
- 25) R. Iwamoto ; *J. Society of Rubber Science and Technology, Japan*, **58**, 634 (1985).
- 26) J. F. Watts, J. Wolstenholme ; *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, p. 14 (John Wiley & Sons, 2019).