水酸化アルミニウムのメルカプトシランによる表面改質とその界面が加硫ゴムの力学特性に与える影響

永田 員也*¹・中村 吉伸*²

1. 緒 言

カーボンブラックやシリカなどの無機フィラー充てんによる補強性改善は各種力学特性を改善する目的で広く行われている。しかし、これらフィラーを充てんした場合、硬度が増加する、加工時の混練トルクが非常に大きくなるなどの欠点がある。それを改善する目的でシリカやクレーなどの無機フィラーをアミノシランやメルカプトシランなどのシランカップリング剤(シラン剤)で改質することにより、ゴム分子鎖とシラン剤分子鎖とが反応し、加硫ゴムの補強性は大きく改善されることが多くの研究者により報告されている¹⁻⁵⁾。また、スルフィド系シラン剤で表面改質したシリカはタイヤトレッドに配合した場合、省燃費性とウェットグリップ性の二律背反した性能のバランスを飛躍的に改善させることができ注目を集めている^{6, 7)}。このようにシラン剤による無機フィラーの表面改質は配合ゴムの力学特性や動的特性を向上させることから今後更に幅広く利用されると予想される。

本稿では、無機フィラーのシラン剤による表面改質と表面形成されるシラン剤の界面構造について概説し、この界面が加硫ゴムの力学特性に与える影響について著者らの研究例を中心に紹介する。

2. シラン剤による表面改質とフィラー表面に形成されるシラン剤層の構造

無機フィラー表面には、フィラー製造工程に存在する水

分子がフィラーの金属元素に反応や水和することにより形成された水酸基が多く存在する(図1)。各種金属酸化物の表面水酸基は赤外分光分析において $3550\sim 3750\text{cm}^{-1}$ 付近の OH 伸縮振動に帰属される吸収から存在が確認されている⁸⁻¹⁰⁾。シリカをはじめとするゴム充てん白色フィラーはほとんどが金属酸化物であり、その表面には多くの水酸基が存在している。また、多くの無機フィラー表面の水酸基は高い親水性を示すため、フィラー表面には数分子層以上の吸着水が存在している。シラン剤による無機フィラーの表面改質反応は図2に示した(1)~(3)式で起こることが知られている¹¹⁾。水溶液中やフィラー表面の吸着水分子層で加水分解したシラン剤のシラノール基はオリゴマー化、フィラー表面水酸基との物理吸着、化学吸着、水素結合など多様な形態でフィラー表面にシラン剤層を形成し、加熱処理によりシラン剤同士の縮合およびフィラー表

図1 酸化チタン(Anatase)粒子表面の水和による水酸基の生成モデル

*¹岡山県工業技術センター材料技術部有機材料研究室(〒701-1296 岡山市芳賀5301)。室長。昭和56年、神戸大学大学院工学研究科修士課程修了、同年、昭和電工(株)入社、平成2年、神戸大学大学院自然科学研究科博士課程修了、理学博士。同年、岡山県工業技術センター研究員、現在に至る。専門は、フィラーの表面改質、高分子複合材料の界面の設計と評価。日本接着学会評議員および関西支部副支部長

*²大阪工業大学工学部応用化学科(〒535-8585 大阪市旭区大宮5丁目16-1)助教授。昭和55年、神戸大学大学院工学研究科修士課程修了、昭和58年、神戸大学大学院自然科学研究科博士課程修了、学術博士。昭和55年、日東電工(株)入社。平成9年、大阪工業大学助教授、現在に至る。専門は、高分子複合材料の相構造および界面の設計と評価。ゴム協会関西支部幹事、日本接着学会評議員および関西支部副支部長

表1 各種フィラーの懸濁pH

無機フィラー	懸濁pH
天然シリカ	4
合成シリカ	3~9
酸化チタン	6~8.5
アルミナ	8~10
水酸化アルミニウム	9~10
水酸化マグネシウム	10
炭酸カルシウム	8.5~9.5
タルク	9~9.5
カオリン・クレー	4.5~5.5
ウォラストナイト	10

表2 懸濁pHの異なるフィラーのMPS化学吸着量^{15, 16)}

酸性フィラー	中性フィラー	アルカリ性フィラー
酸化鉄 100%	酸化チタン 84%	水酸化カルシウム 57%
酸化ジルコニウム 78%	ケイ酸アルミニウム 87%	酸化マグネシウム 98%
クレー 66%	カオリン 96%	ガラスビーズ 32%
酸化スズ 77%	酸化亜鉛 100%	ウォラストナイト 21%
酸化タンゲステン 45%	酸化タンゲステン 45%	E-glass 50%
		炭酸カルシウム 19%
		マイカ 55%

シラン剤: γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (MPS)

化学吸着: メタノール洗浄でも残存しているシラン剤量

図2 フィラー表面でのシラン剤の反応モデル

面とメタロキサン結合(Si-O-M; MはSiなどの金属元素)を行う¹²⁻¹⁴⁾。無機フィラーは金属酸化物や水酸化物では表面水酸基で、炭酸カルシウム(CaCO₃)などの難溶性塩ではアニオンの解離平衡で、更に、Na, Clなどの可溶性不純物イオンにより水溶液中で表1に示しているように特定のpHを示す。無機フィラーは表面に吸着水が存在しており、フィラー懸濁水溶液中におけるpH環境と同様の吸着水層が表面に存在していると考えられる。シラン剤による無機フィラーの表面改質反応では加水分解したシラン剤の粉体表面への吸着が重要な役割を果たす。石田らは加水分解した γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(MPS)の化学吸着量(改質後溶媒洗浄で除去されないシラン剤量)が表2に示しているようにフィラーの種類により異なることを報告している^{15, 16)}。このような相違はフィラーのもつpHがアルカリ性であれば、MPSの加水分解が

図3 MGPSで表面改質した各種フィラーのESCAプロファイル

促進され、中性以下のpHのフィラーに比較してシラン剤同士の縮合が進行しやすく、フィラー表面のpHにより形成されるシラン剤層の構造が異なるためであると考えられている。

シリカ表面ではシラン剤は強い反応性を示し、多くの実用系でのシラン剤の作用効果や研究結果からメタロキサン結合形成が妥当であると考えられている。シリカ系化合物以外の無機フィラーでは酸化鉛、酸化チタン、アルミナなどは拡散反射赤外分光法を用いメタロキサン結合を形成することが明らかにされている^{17, 18)}。Electron Spectroscopy for Chemical Analysis(ESCA)やAuger Electron Spectroscopyを用い水酸化マグネシウム、タルク、クレーなどのフィラーでのシラン剤の構造に関する研究は多く報告されており^{19, 20)}、高真空下での測定においてもシラン剤が存在していることから、フィラー表面でシラン剤は水素結合やメタロキサン結合などの強固な結合を形成していると考えられる。 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン(MGPS)で表面化学特性が異なるシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム(Al(OH)₃)、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウムなどの無機フィラーを表面改質したフィラーのESCAの測定結果を図3に示している²⁰⁻²²⁾。CaCO₃表面にはシラン剤に起因するSiやS元素は存在していない。CaCO₃以外のフィラーではこれら元素が存在しており、これらフィラー表面とシラン剤は強固な結合を形成している。複合材料の力学物性の改善効果からCaCO₃

図4 各種シリカ表面でのカップリング剤層の構造モデル²⁵⁻²⁷⁾

に対してシラン剤が有効に作用しないことは多く報告されており^{23, 24)}, ESCAの結果からも CaCO_3 表面とシラン剤は強固な結合を形成していないことを支持している。加水分解したシラン剤のシラノール基は共有結合性とイオン性の両者の結合性をもっている。シラノール基とフィラー表面の水酸基の間で水素結合やイオン-イオン相互作用でシラン剤は強固に吸着すると考えられる(図2)。一方, CaCO_3 は難溶性塩でありその表面の吸着水層では CO_3^{2-} が解離平衡状態にあり, CO_3^{2-} とシラン剤のシラノール基とのチャージ反発や一部溶解のためシラン剤がフィラー表面に強固に吸着できないと考えられる。

石田らは懸濁pHの異なる各種無機フィラーに対してフィラー表面上でのMPS縮合体構造について赤外分光分析とGel Permeation Chromatographyを用い検討している¹⁵⁾。懸濁pHの異なるフィラー上へのMPS吸着量はフィラー表面とシラン剤との相互作用だけではなく, それぞれのpHでのシラン剤の縮合構造にも大きく影響される。中性フィラー表面上のシラン剤は緻密で分子量が大きな縮合体, 酸性やアルカリ性フィラー表面では分子量の小さな縮合体を作る傾向があると報告している¹⁵⁾。また, 幾田らは表面水酸基量とナトリウム含有量の異なるシリカに対してMPSの固着量から表面水酸基量ではMPSの固着量が説明できず, MPS縮合構造が異なっているためにその固着量が増加すると報告している²⁵⁻²⁷⁾。シリカの表面水酸

図5 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面の分析されたMGPS量および比表面積と表面改質におけるMGPS量の関係

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面のアルカリ量: ●, ○: 0.01% NaOH, ◆, ◇: 0.02% NaOH, ■, □: 0.04% NaOH, ▲, △: 0.1% NaOH, ▼, ▽: 0.1% NaNO_3

基と不純物Naイオンの溶出で決定されるフィラー表面のpHによってシラン剤の縮合体構造が変化すると考察している。すなわち, 弱酸性から中性表面をもつ球状シリカやシリカゲルは層状構造を, アルカリ性表面のガラス繊維や湿式シリカはネットワーク構造を形成する(図4)。

フィラー表面のpHがシラン剤の縮合反応に大きく影響を及ぼし, フィラー表面でのシラン剤の構造を変化させる。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は製造工程において水酸化ナトリウム(NaOH)を使用するため, 得られたフィラーに不純物としてナトリウムが含まれており, 中でも, 可溶性ナトリウム, すなわち, NaOHがシラン剤表面改質の反応に大きく影響することが予想される。図5は表面NaOH量(可溶性NaOH量)が0.1wt%までの $\text{Al}(\text{OH})_3$ をメタノール湿式法により(Method I)MGPSを表面改質した際の改質溶液のMGPS量と表面に改質されたMGPS量(炭素・硫黄分析装置により得られた分析値)並びに $\text{Al}(\text{OH})_3$ 比表面積の関係を示している²⁸⁾。なお, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面のNaOH量はフィラー製造時に十分洗浄を行い可溶性NaOHが0.01wt%の $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子に所定量のNaOHや NaNO_3 を添加して調製したものである。試料の比表面積はNaOH量に関係なく, MGPS表面改質量増加に伴い徐々に低下しており, この比表面積の低下は $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面の凹凸を埋めるようにMGPS改質層が形成されていることを示唆している。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の分析表面改質量はNaOH量に大きく依存し, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面に改質されたMGPS量はNaOH量が多いほど大きく, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面NaOH量が約0.1wt%の場合, その表面改質量は添加されたMGPSと同量のMGPSが $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面に改質されている理論値(図中の点線)とほぼ一致している。一方, 中性の NaNO_3 を0.1wt%添加した試料のMGPS改質量は最も小さく, ナトリウムカチオンはMGPS改質に大きな影響を与えていない。また, 前加水分解し, 24時間放置したMGPSをシクロヘキサン中で表面NaOH量が0.01wt%

図6 Method IIで表面改質した $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面の分析されたMGPS量および比表面積と表面改質におけるMGPS量の関係

の $\text{Al}(\text{OH})_3$ に表面改質(Method II)した試料の分析MGPS改質量と添加したMGPS量の関係を図6に示している^{20, 28)}。表面NaOH量が0.1wt%の $\text{Al}(\text{OH})_3$ と同様、その改質量は理論値とほぼ一致している。表面のNaOH量増加に伴うMGPS改質量の増加は、粒子表面でのpHの上昇によりMGPSの加水分解並びに縮合が促進され、縮合体構造が変化したことによると考えられ、幾田らのナトリウム含有量の異なるシリカでの報告と²⁵⁻²⁷⁾一致している。また、シラン剤は溶液中で加水分解後時間経過とともに3や4量体などの縮合体を生成することが報告されていることから^{29, 30)}、Method IIでは前加水分解によりMGPSは数量体の縮合体を形成後、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面に化学吸着、粒子表面水酸基と反応することにより界面層が形成されていると考えられる。

原子間力顕微鏡(AFM)の分解能は透過型電子顕微鏡に匹敵する高解像度の形態観察が可能である。また、AFMは大気中、ガス中、真空中などの各種雰囲気下で測定可能であり、電子顕微鏡観察試料のように導電性コーティングや染色処理を必要とせず、実際に近い状態の表面が観察可能であるが、試料観察領域内で約 $1\mu\text{m}$ 以下の表面平滑性が必要である。この理由から、無機フィラー表面でのシラン剤の構造観察では非常に有益な知見を与えられると考えられるが、平滑微小領域での観察に適しているため、これまで無機フィラー表面でのシラン剤層の直接観察はほとんど報告されていない。中村らは平均粒子径 $48\mu\text{m}$ のガラスビーズ表面、マイカ劈開面に γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン(APDES)および γ -アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)を用いイソプロピルアルコール湿式法で表面改質した表面のAFM観察結果を報告している³¹⁻³⁴⁾。ガラスビーズ表面は凹凸(最大高さ約130nm)のある表面でありAPDESが表面の凸を埋めるように被覆しており(図7)、10分子層ではシラン剤に被覆されガラスの表面の凸が認められなくなっている。マイカ表面は図8に示しているように非常に平滑であり、5% APDES イソ

図7 APDESで表面改質したガラスビーズ表面のAFM観察

図8 APDESおよびAPTESで表面改質したマイカ劈開面のAFM観察

プロピルアルコール湿式改質により高さ約100nmでサブミクロンサイズの凝集体としてマイカ表面に存在していることが観察される。一方、アルコキシドが3個のAPTESでは1mm以上の大きな凝集体として表面に存在していることが観察される。AFM観察では粒子表面に形成されている有機分子の活発な分子運動やカンチレバー先端のプロープ形状の影響により粒子表面での精確な分子形状は観察

図9 Method IおよびMethod IIによりMGPS改質した $\text{Al}(\text{OH})_3$ 充てんEPDMの破断強度と分析された表面MGPS量の関係

図10 Method IおよびMethod IIによりMGPS改質した $\text{Al}(\text{OH})_3$ 充てんEPDMの M_{300} と分析された表面MGPS量の関係

できないと考えられるが、これらシラン剤が凝集体として粒子表面を表面改質していることが推察される。これらのことからアミノ系シランとMGPSは化学的性質が異なるが、前述のようにMGPSが $\text{Al}(\text{OH})_3$ の表面性質によりその縮合構造が変化し、粒子表面でMGPSが凝集体を形成していると考えられる。

3. MGPS表面改質 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 充てんEPDMの力学特性とその界面構造

図9および図10に表面NaOH量が0.01から0.1wt%および NaNO_3 量が0.1wt%の $\text{Al}(\text{OH})_3$ をEPDMに充てんした加硫ゴムの破断強度および300%モジュラスと $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面の分析MGPS改質量の関係を示している²⁸⁾。Method Iはメタノール湿式法、Method IIは前加水分解したMGPSのシクロヘキサン湿式法で調製した $\text{Al}(\text{OH})_3$ により得られた結果である。Method Iで得られた加硫ゴムの破断強度はMGPS改質量増加とともに増加し、 NaNO_3 添加試料ではMGPS改質により破断強度は同じ改質量で最も大きな破断強度を示している。表面NaOH量の増加に伴い破断強度は小さくなり、表面NaOH量0.1wt%の試料では1分子層改質で4.8MPa、3分子層改質でも6.6MPaであり、改質により著しい破断強度の改善は認められていない。300%モジュラス(M_{300})はフィラーによる界面補強性の尺度であることが広く知られている。表面NaOH量が0.04wt%までの試料および NaNO_3 量0.1wt%の試料の

M_{300} は表面のNaOHおよび NaNO_3 量に関係なくMGPS改質量増加に伴い未改質の1.2MPaから1.9分子層改質の4.8MPaへと大きく増加している。一方、NaOH量0.1wt%の試料の M_{300} は他の試料に比べ著しい補強性改善は認められない。

Method IIで得られた試料では $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面には表面NaOH量0.1wt%の $\text{Al}(\text{OH})_3$ とほぼ同量のMGPSが改質されている。図9および図10にMethod IIで改質した $\text{Al}(\text{OH})_3$ をEPDMに充てんした加硫ゴムの破断強度、 M_{300} と $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面のMGPS量の関係を示している²⁸⁾。加硫ゴムの破断強度と M_{300} はMGPS改質量増加とともにそれぞれ大きく増加している。Method IIで得られた試料はNaOH量0.1wt%試料に比べMGPSによる優れた力学特性改善効果が認められる。

加硫ゴムの界面構造は $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面の水酸基とシラン剤シラノールとの反応界面、シラン剤の縮合体で形成された界面(シラン剤層)、最表面に存在するMGPSのメルカプト基とEPDMの二重結合が反応する界面で構成されている。NaOH量増加に伴い $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面のpHが高くなり、MGPSの加水分解(図2：反応(1))並びにシラン剤の縮合(図2：反応(3))が優先的に起こりやすくなっている。フィラー表面で形成されるシラン剤層は前述のようにアルカリ性が高いほうがシラン剤自己縮合が優先的に起こり、縮合体が粒子表面を改質するため、凝集体や分岐の多い構造や凝集体を形成すると考えられている。また、アミノ系シ

ラン剤であるMGPSと有機鎖の構造が異なり、加水分解性や自己縮合性が異なるため直接的な判断とはならないが、中村らのAFM観察の結果からシラン剤自己縮合により大きな凝集体を形成していることから、シラン剤凝集体の構造が加硫ゴムの力学特性に大きく影響していることが予想される。この加硫ゴム力学特性へのシラン剤凝集体の影響は表面NaOH量が0.1%の $\text{Al}(\text{OH})_3$ とMethod IIで得られた $\text{Al}(\text{OH})_3$ とは同じMGPSの改質量にもかかわらず、Method IIで得られた試料が優れた力学特性を示すことから支持される。

以上のようにフィラー表面とシラン剤の結合状態、シラン剤界面構造などは反応場のpH、濃度およびシラン剤の種類に大きく影響され、これら各界面での状態が複合的にシラン剤層の構造を決定している。表面改質反応はフィラー表面の水分子層を介して起こっており、フィラーの水分・不純物、表面改質方法(乾式法、湿式法、インテグラルブレンド法)、改質条件の管理が重要となってくる。シラン剤を使いこなすことが加硫ゴムの製品設計、品質管理においてキーファクターの一つであると考えられる。

4. 結 言

シラン剤による無機フィラーの表面改質はフィラー/マトリックス間に新たな界面を形成し、得られた複合材料の各種特性を改善させるために広く行われているが、界面は系が複雑であり、複合材料特性に対する界面の寄与評価は多くの因子が複雑に絡み合っていることが多く、非常に難しい。しかし、ゴムや複合材料のような異種材料を組み合わせた材料開発には分野を越えた研究者や技術者の共同研究参画が不可欠であり、急速に進歩している評価技術を活用した研究開発の進展がこのような複雑な研究課題に対して多くの指針を与えてくれると確信している。今後、これらの研究課題に対して著者らの研究グループにおいてもこれまでの静的および動的力学特性だけではなく、AFM、電子分光分析、電子顕微鏡観察、NMRなどの評価技術を利用し、研究を進めて行きたいと考えている。

参 考 文 献

- 1) 井手文雄: “界面制御と複合材料の設計”, シグマ出版, 204-208(1995)
- 2) Wang, M. J., et. al.: *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 715(1992)
- 3) Lusarski, L. S., et. al.: *Inter. Polym. Sci. Technol.*, **20**, 199(1993)
- 4) Ranney, M. W., et. al.: *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 1080(1971)
- 5) Boonstra, B. B.: *Polym.*, **20**, 691(1979)
- 6) 松田孝昭, 齊藤 章, 山田春夫: 第14回エラストマー討論会講演要旨集, 86(2001)
- 7) 北川紀樹, 市野智之, 山田隼男: 第14回エラストマー討論会講演要旨集, 94(2001)
- 8) MacDonald, R. S.: *J. Phys. Chem.*, **62**, 1168(1958)
- 9) Peri, J. B.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 2937(1966)
- 10) Primet, M., Pichat, P., Mathieu, M-V.: *J. Phys. Chem.*, **75**, 1216(1971)
- 11) 幾田信生: 大阪市立工業研究所報告第92回, 6(1991)
- 12) Arkles, B.: *Chem. Technol.*, **765**(1997)
- 13) Plueddemann, E. P.: “Silane Coupling Agents”, Plenum Press, New York, p.18(1982)
- 14) 幾田信生: 大阪市立工業研究所報告第92回(1991), p.7
- 15) Ishida, H., Miller, J. D.: 38th Annual Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute, session4-E, 1(1983)
- 16) Miller, J. D., Hoh, K. P., Ishida, H.: *Polym Composite*, **5**, 1(1984)
- 17) 石田初男: 高分子, **35**, 348(1986)
- 18) Naviroj, S., Koenig, J. L., Ishida, H.: *J. Adhesion*, **18**, 93(1985)
- 19) Plueddemann, E. P.: “Silane Coupling Agents”, Plenum Press, New York, p.84-87(1982)
- 20) Nagata, K., Takahashi, Y., Shibusawa, S., Nakamura, Y.: “Interfacial Structure in Vulcanized EPDM Filled with Mercapto Silane-Treated $\text{Al}(\text{OH})_3$ and Its influences on the Mechanical Properties”, *J. Adhesion Sci. and Technol.*, in press
- 21) 永田員也, 児子英之, 岩路 仁: 第36回日本接着学会講演要旨集, 1(1998)
- 22) 永田員也, 高橋行彦, 渋谷 奨, 栗栖顕治, 丸目義博: 第37回日本接着学会年次大会講演要旨集, 49(1999)
- 23) Plueddemann, E. P.: “Silane Coupling Agents”, Plenum Press, New York, p.8 and 203(1982)
- 24) 幾田信生: 染色工業, **40**(5), 15(1992)
- 25) 幾田信生, 安部郁夫, 内藤秀行, 計良善也, 矢口利彦: 第1回複合材料界面シンポジウム要旨集, 88(1992)
- 26) 幾田信生, 濱田泰以: 第2回複合材料界面シンポジウム要旨集, 140(1993)
- 27) 中村吉伸, 太田睦子, 大久保政芳: ネットワークポリマー, **17**, 23(1996)
- 28) 永田員也, 日笠茂樹, 西 勝志, 岩路 仁, 児子英之: “ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面に存在するNaOHが γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン表面改質および加硫ゴムの力学特性に及ぼす影響”, 日本接着学会誌, 印刷中
- 29) Plueddemann, E. P.: “Silane Coupling Agents”, Plenum Press, New York, p.58(1982)
- 30) Ishida, H.: *Polym. Composite*, **5**(2), 10(1984)
- 31) Nakamura, Y., Okumura, H., Yoshimoto, N., Iida, T., Nagata, K., Nigo, H., Yoshitani, H., Nishino, T., Nakamae, K.: *Polymers & Polym. Compos.*, **8**, 123(2000)
- 32) Nagata, K., Nigo, H., Nakamura, Y., Okumura, H., Nishimura, A., Tobita, Y., Iida, T., Yoshitani, H., Nakamae, K.: *Composite Interface*, 印刷中(2001)
- 33) 中村吉伸, 西村充史, 奥村浩史, 飯田健郎, 永田員也, 児子英之, 吉谷博司, 西野 孝, 中前勝彦: 第8回複合材料界面シンポジウム要旨集, O-8(2001)
- 34) 中村吉伸, 横内直樹, 飛田圭之, 飯田健郎, 永田員也: 第9回フィラーシンポジウム講演要旨集, 13(2001)