架橋剤/無機層状複水酸化物複合体の合成と
ゴム架橋特性平原 英俊^{*1}・會澤 純雄^{*1}・高橋 諭^{*1}・櫻庭 英樹^{*2}
秋葉 洋一^{*2}・成田 榮一^{*1}・森 邦夫^{*2}Intercalation of Triazinethiol Molecules into Layered Double Hydroxide
and Their Crosslinking Property for Halogenated RubberHidetoshi HIRAHARA^{*1}, Sumio AISAWA^{*1}, Satoshi TAKAHASHI^{*1}, Hideki SAKURABA^{*2}, Yoichi AKIBA^{*2}, Eiichi NARITA^{*1} and Kunio MORI^{*2}, (^{*1} Department of Frontier Materials and Function Engineering, Graduate School of Engineering, ^{*2} Department of Chemical Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka, Iwate 020-8551, Japan)

Intercalation products of crosslinking agents such as 6-R-1,3,5-triazine-2,4-dithiol monoanion (R is a substituent) into Mg-Al layered double hydroxide (RTD/LDH) have been synthesized with the calcination-rehydration reaction using Mg-Al oxide precursors calcined at 500 °C for 2 h. RTD/LDH has been modified by anionic surface active agent (AS/RTD/LDH). These organic-inorganic nanohybrids have been characterized by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. Vulcanization reaction of chlorinated acrylic rubber by AS/RTD/LDH has been investigated for the scorch time, the apparent cure rate constant and the induction period by a swing die rheometer at 170 °C. The basal spacing (003) was found to be 0.83 nm for the intercalated product of 1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol monoanion (TT/LDH) and 0.81 nm for that of 6-dibutyl-1,3,5-triazine-2,4-dithiol monoanion (DB/LDH), 0.78 nm for the carbonate anion-intercalated LDH by XRD. The absorption peaks due to triazine ring (1580 cm⁻¹) and methylene (2950 cm⁻¹) were shown in the FT-IR spectrum of the TT/LDH and DB/LDH. These results indicate that TT or DB was intercalated into the LDH. The AS/RTD/LDH has shown the diffraction peak similar to the RTD/LDH. The induction period (*t*₁₀) was 0.7-1 min using 1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol monosodium salt, in contrast to 10 min using AS/TT/LDH. The crosslinking of chlorinated acrylic rubber using the AS/TT/LDH showed a proper induction period.

(Received on September 30, 2005)

(Accepted on February 14, 2006)

Key Words : Triazine thiol, Layered double hydroxide, Nanohybrid, Chlorinated acrylic rubber, Scorch time, Curing, Induction period

1. 緒 言

含ハロゲンゴムの架橋は、架橋点となるハロゲンの引抜反応を経由して進行するものと考えられている。トリアジンチオール化合物は、含ハロゲンゴムの架橋剤として知られている^{1, 2)}。含ハロゲンゴムにトリアジンチオールを配合した架橋性組成物は、機械的強度、耐熱性、耐溶剤性そして非抽出性等に優れたゴム材料として各種産業で使用されている。しかしながら、トリアジンチオール化合物は架橋反応の反応性が非常に高く、貯蔵中や加工作業中に架橋反応が急激に進行する現象、いわゆるスコーチが生じ易いという問題があり、貯蔵安定性や加工安定性につい

て改善が求められている。一方、電荷の異なる2種類以上の金属イオンからなる層状複水酸化物(Layered Double Hydroxides: LDH)は一般に $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x][(A^n)_{x/n} \cdot yH_2O]$ と表わされ、2価金属イオン(M^{2+})に3価金属イオン(M^{3+})を固溶させた陰イオン性粘土化合物である。そして、マグネシウムとアルミニウムの層状構造化合物である組成式 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で表わされるハイドロタルサイトは医薬用の制酸剤^{3, 4)}、プラスチックの受酸剤^{5, 6)}として利用され、FULLERらは、耐熱性で耐水性の特徴を有するクロロスルホン化ポリエチレンゴムコンパウンドを得るために、ハイドロタルサイトを鉛含有化合物の代替受酸剤として用いたことを報告している⁷⁾。LDHの性質として、加熱処理して得られる熱分解物は水溶液中の陰イオンと水分子を層間に取り込み、LDH構造を再構築することが知られている⁸⁻¹⁰⁾。この反応を利用して、金属イオンや

^{*1}岩手大学大学院工学研究科フロンティア材料機能工学専攻
(〒020-8551 盛岡市上田4-3-5)

^{*2}岩手大学工学部応用化学科(〒020-8551 盛岡市上田4-3-5)

各種陰イオンの組み合わせで合成したLDHの環境汚染物質の除去剤¹¹⁻¹³⁾や紫外線吸収剤¹⁴⁾としての研究, アミノ酸^{15, 16)}や糖¹⁷⁾などの陰イオン化合物をゲスト物質として取り込む研究が報告されている。LDHとポリマー系ハイブリッドにおいては, 中間層にポリマーなどの有機陰イオンを取り込んだ有機ポリビニルアルコール/LDH複合体¹⁸⁾, ポリ(エチレンオキシド)/LDHナノ複合電解質¹⁹⁾, ポリアクリル酸/LDH複合体²⁰⁾などの研究が行われている。しかしながら, LDHの層間に架橋剤を導入して有機無機ハイブリッド架橋剤として利用した研究はほとんど報告されていない。

本研究では, ゴム架橋剤である6-R-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールモノナトリウム塩(Rは置換基, RTDN)を用いて, Mg^{2+} イオンに Al^{3+} イオンを固溶させた層状複水酸化物(Mg-Al系LDH)の層間に6-R-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールモノアニオン(RTD)を取り込み, さらにこれを陰イオン界面活性剤(AS)で処理することによって架橋剤複合型層状水酸化物を合成した。この複合体を架橋剤として用いて塩素化アクリルゴムの架橋反応に及ぼす耐スコーチ性について検討した。

2. 実験

2.1 架橋剤複合型層状水酸化物の調製

Mg-Al系LDHは, $Al/(Mg+Al)$ モル比(MR)の異なる協和化学工業(株)製 $[Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2] \cdot [(CO_3)_{0.16} \cdot 0.49H_2O]$ (MR=0.25)(合成ハイドロタルサイト)と, LDHの層間に炭酸イオンを取り込んだ $[Mg_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2] \cdot [(CO_3)_{0.15} \cdot 0.50H_2O]$ (MR=0.32)(炭酸型Mg-Al系LDH)を合成したものを使用した。炭酸型Mg-Al系LDHの合成のために, $1 \text{ mol/dm}^3 Na_2CO_3$ 水溶液 350 cm^3 をHCl水溶液でpH=10に調整し, 40°C で $1 \text{ mol/dm}^3 MgCl_2$ 水溶液 400 cm^3 と $1 \text{ mol/dm}^3 AlCl_3$ 水溶液 200 cm^3 の混合物を滴下し, 1時間かく拌, 24時間静置, 水洗後 $1 \text{ mol/dm}^3 Na_2CO_3$ 水溶液 350 cm^3 を加え5時間還流した。固体生成物は遠心分離と水洗を繰り返し, 40°C で24時間減圧乾燥した。RTDNとしては, 1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオールモノナトリウム塩(TTN)と6-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールモノナトリウム塩(DBN)を用いた。TTNとDBNは三協化成(株)製のサンチオールN1とZisnetDBNをエタノールで再結晶して使用した。RTDを取り込んだMg-Al系LDH複合体(RTD/LDH複合体)は熱分解-再水和反応(再構築法)により, 1 mol/dm^3 RTDN水溶液 500 cm^3 に 500°C で2時間焼成した合成ハイドロタルサイトまたは炭酸型Mg-Al系LDHの熱分解物を2g添加し, 窒素雰囲気中, 25°C で所定時間振とう, 遠心分離と水洗後 60°C で24時間減圧乾燥して合成した。ゴム架橋剤となるASによって表面被覆された架橋剤複合型層状水酸化物

(AS/RTD/LDH複合体)は, RTD/LDH複合体4gを 20 mmol/dm^3 AS水溶液 500 cm^3 に添加し, 窒素雰囲気中, 25°C で4時間振とうし, 40°C で24時間減圧乾燥することによって合成した。ASとしては関東化学(株)製ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS)とドデシルスルホン酸ナトリウム(DS)を使用した。RTDの取り込み量は振とう前後の水溶液中RTD濃度を島津製作所(株)製全有機炭素計TOC500型(TOC)によって求めた。AS吸着量は, 処理前後の溶液濃度を吸光度法によって測定して求めた。

2.2 RTD/LDHのイオン交換

RTD/LDH複合体からのRTD放出は Cl^- イオンとの交換反応によって決定した。 $100 \text{ mmol/dm}^3 NaCl$ 水溶液 50 cm^3 にRTD/LDHを0.4g添加し, 窒素雰囲気, 25°C で所定時間振とう, ろ過後, ろ液はTOCによってRTD濃度を測定し, RTD放出量とした。

2.3 固体生成物の分析

固体生成物は理学電気(株)製2013A型粉末X線回折装置(XRD)を使用し, 対陰極Cu, Niフィルター, 管球電圧35kV, 電流10mAで測定した。フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)は日本分光(株)製WA-IR-7300型を使用した。

2.4 ゴムの架橋

含ハロゲンゴムとして日本ゼオン(株)製の塩素化アクリルゴム(AR72LS)を用い, 所定量のFEFカーボンブラックを配合し, 加硫促進剤はジブチルカルバミン酸亜鉛(ZnBDC), 酸化防止剤はジアリール-*p*-フェニレンジアミン(DP)を使用した。架橋剤として合成したAS/RTD/LDH複合体を所定量配合し2インチロールで混練りした。架橋ゴムの架橋曲線は所定の架橋温度で島津製作所(株)製オシレイティングレオメーターSDR20型によって測定した。耐スコーチ特性は架橋速度定数から評価し, 架橋速度定数(k)は未架橋ゴム組成物の調製1時間常溫放置後の試料について測定した架橋曲線から式(1)を用いて算出した。 $f_{\max}$, $f_{\min}$ は, 架橋曲線における最大トルク値, 最小トルク値を表し, f_{20} は20分後のトルク値を表す。

$$k = -\ln \frac{(f_{\max} - f_{20})}{(f_{\max} - f_{\min})} \quad (1)$$

3. 結果および考察

3.1 AS/RTD/LDH複合体

層状複水酸化物は加熱分解すると酸化物固溶体となり, 層間に取り込んだ陰イオンと水分を放出する。この酸化物固溶体は, 陰イオン水溶液に添加することによって再び層状構造を形成しながら, 水溶液中の各種陰イオンを取り込む性質を持っている。この熱分解-再水和反応(再構築法)を利用して, 層状複水酸化物の層間に含ハロゲンゴムの架橋剤として使用される1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオールモノアニオン(TT)と6-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジ

Figure 1 Effect of time on the amount of RTD intercalated into Mg-Al oxide by the reconstruction method at 25 °C

○ : TTN ($MR=0.24$), □ : TTN ($MR=0.33$)
● : DBN ($MR=0.24$), ■ : DBN ($MR=0.33$)

ン-2,4-ジチオールモノアニオン(DB)を取り込むことを検討した。

Figure 1にはAl/(Mg+Al)モル比(MR)が異なる $MR=0.24$ と $MR=0.33$ のMg-Al系LDHを用いて、再構築法によってLDH層間に取り込まれたTTとDB量を示す。TTの取り込み量はLDHの MR によって異なるが、24時間から48時間で平衡となった。LDHが $MR=0.33$ のときTTの取り込み量は $483 \text{ mmol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Al}^{-1}$ 、 $MR=0.24$ のとき $434 \text{ mmol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Al}^{-1}$ となった。 MR の違いがTTの取り込みに影響した理由は、LDHの特性として、 Al^{3+} イオンの固容量の増加とともに基本層と中間層の電荷量が増加し、両層間の静電引力が増大するため、 $MR=0.24$ のLDHより基本層の正電荷密度の高い $MR=0.33$ のLDHを用いた方が、TTの取り込み量が増大したと考えられる。また、TTN水溶液中では陰イオン成分としてトリアジントリチオールモノアニオンと水分子の OH^- イオンが共存していることによって、LDHの層間へ陰イオンを取り込む際、TTと OH^- イオンの競争反応が生じると考えられる。DBとTTの取り込み量の違いについては、 $MR=0.33$ の場合TTのほうがDBより取り込み量が多く、 $MR=0.24$ の場合はDBのほうがTTよりわずかに取り込み量が多かった。これは、 $MR=0.33$ のLDHでは基本層の正電荷密度が高いため層間が狭く、分子サイズの小さいTTが取り込まれやすいと考えられる。そして、 $MR=0.24$ の場合は基本層の正電荷密度が低いため、基本層と陰イオンとの結合力も弱くなり、層間に取り込まれたRTD同士もしくは OH^- イオンとの分子間斥力の違いが取り込み量に影響したと考えられる。以降用いたRTD/LDHは25 °Cで48時間振とうすることによって合成した。

Figure 2に炭酸型Mg-Al系LDH、炭酸型Mg-Al系LDHを500 °Cで2時間焼成した熱分解物、そしてTTを取

り込んだMg-Al系LDH複合体(TT/LDH複合体)($MR=0.24$)とDBを取り込んだMg-Al系LDH複合体(DB/LDH複合体)($MR=0.33$)のXRD図を示す。炭酸型Mg-Al系LDHの面間隔は $d_{003}=0.78 \text{ nm}$ であり、原料の炭酸型Mg-Al系LDHを焼成することによって、XRDスペクトルはアモルファス状態を示し、層状構造が破壊されていることを示している。この焼成したMg-Al系LDHをTTNまたはDBN水溶液で振とうした後、TT/LDH複合体の面間隔は $d_{003}=0.83 \text{ nm}$ 、DB/LDH複合体の面間隔は $d_{003}=0.80 \text{ nm}$ になったことから、層状構造が再生され、RTDがMg-Al系LDHの層間に取り込まれたと考えられ

Figure 2 XRD patterns of LDH and RTD/LDH products by the reconstruction method at 25 °C for 48 h.

(a) TT/LDH ($MR=0.24$), (b) DB/LDH ($MR=0.33$), (c) calcined LDH (Mg-Al carbonated LDH was heated at 500 °C for 2 h). (d) Mg-Al carbonated LDH ($MR=0.24$)

Figure 3 FT-IR spectra of LDH and DB/LDH product by the reconstruction method at 25 °C for 48 h.

(a) DBN, (b) DB/LDH ($MR=0.24$), (c) Mg-Al carbonated LDH ($MR=0.24$)

る。

Figure 3にDB/LDH複合体($MR=0.24$)のFT-IRスペクトル図を示す。DB/LDH複合体にはDBNに基づく 2950 cm^{-1} 付近にメチレン基 $\text{-CH}_2\text{-}$ 伸縮振動と 1580 cm^{-1} 付近トリアジン環 -C=N- 伸縮振動が確認された。ジブチルアミノ基 -C-N- に基づく 1233 cm^{-1} の吸収が 1210 cm^{-1} にシフトしていることから、LDH層間と相互作用していると考えられる。TT/LDH複合体においてもトリアジン環 -C=N- に基づく伸縮振動が確認された。これらの結果からRTDがMg-Al系LDHの層間に取り込まれたことが明らかとなった。以降用いたRTD/LDH複合体は $MR=0.24$ を使用した。

次に、RTD/LDH複合体から塩化物イオンとのイオン交換法によるRTDの放出を検討した。Figure 4はDB/LDH

Figure 4 Effect of time on the amount of DB released from DB/LDH ($MR=0.24$) product by the ion exchange method at 25°C .

Initial NaCl concentration: 100 mmol/dm^3

Amount of DB intercalated: $38\text{ mmol}\cdot\text{mol-Al}^{-1}$

Figure 5 XRD patterns of RTD/LDH ($MR=0.24$) products obtained before and after ion-exchange with Cl^- ion at 25°C for 24 h.

複合体のDB放出に及ぼすNaCl水溶液振とう時間の影響を示す。Figure 4からNaCl水溶液中でDB/LDH複合体は振とう時間の増加とともにDBを放出し、24時間ではDB/LDH複合体中の約60%のDBが放出され、72時間振とうしてもほとんどDB放出量は変化しなかった。DB/LDH複合体は、水中では Cl^- のアニオン交換反応とともに OH^- イオンのアニオン交換による平衡反応によりDBが100%は放出されなかったと考えられる。Figure 5にDB/LDH複合体とTT/LDH複合体をNaCl水溶液で24時間振とうしたイオン交換前後のXRD図を示す。イオン交換前後において、ピーク強度は小さくなっているが層状構造は保持されていた。炭酸型LDHでは電荷密度の小さい Cl^- とLDH層間の CO_3^{2-} とのアニオン交換反応が難しいとされている^{21, 22)}が、Figure 4とFigure 5の結果より、RTD/LDH複合体中のRTDと Cl^- イオンが容易に交換したと考えられる。したがって、RTD/LDH複合体をハロゲン化ゴムの架橋剤として利用した場合、RTDはゴムの架橋剤として作用し、脱ハロゲンに対してLDHはアクセプターとして作用できると考えられる。

Figure 6には、TT/LDH複合体をDBSによって表面被覆したDBS/TT/LDH複合体のFT-IRを示す。DBS処理することによって 2950 cm^{-1} 付近にメチレン基($\text{-CH}_2\text{-}$)に基づく伸縮振動、 $1400\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ に S=O 伸縮振動、 1040 cm^{-1} と 1009 cm^{-1} にベンゼン環に結合するメチレン基の変角振動が確認された。また、Figure 7にはDBSまたはDSで処理したTT/LDH複合体のXRD図を示す。Figure 7で示されるDBS/TT/LDH複合体またはDS/TT/LDH複合体はFigure 2に示したAS処理前の

Figure 6 FT-IR spectra of TT/LDH and DBS/TT/LDH products by DBS treatment at 25°C for 4 h.

(a) DBS/TT/LDH ($MR=0.24$), (b) DBS, (c) TT/LDH ($MR=0.24$)

Figure 7 XRD patterns of AS/TT/LDH ($MR=0.24$) products by DBS or DS treatment at 25 °C for 4 h.

TT/LDH 複合体と同様の回折ピークが得られた。そして、Figure 6のFT-IRスペクトル図とFigure 7のXRD図のピーク強度がほとんど変わらない結果から、TT/LDH 複合体はDBSまたはDSなどの界面活性剤処理によるLDH層間からのTTの放出および層間でのASとのイオン交換はなく、TT/LDH 複合体の表面にASが吸着した構造を示すと考えられる。

3.2 架橋特性

DBS/TT/LDH 複合体を架橋剤として用いて塩素化アクリルゴムの架橋反応を行った。トルク変化はスコーチ性を示す指標となるものであり、短時間にトルクの増大がある場合には、架橋の誘導期が短く、作業性そして加工性等が悪いことを示している。

Figure 8には架橋剤としてTTN, TT/LDH 複合体およびDBS/TT/LDH 複合体を配合した塩素化アクリルゴムの架橋曲線を示す。Figure 8の架橋曲線より算出した架橋速度定数をTable 1に示す。架橋温度は170 °Cとした。これらの結果から、TTN 配合系は架橋試験開始後、短時間にトルクが増大し急激な架橋が生じ、いわゆるスコーチが発生している。一方、DBS/TT/LDH 複合体配合系はDBS/TT/LDH 複合体が1 phrの場合に架橋が進行しなかったが、DBS/TT/LDH 複合体配合量の増加とともにトルクが増大し、6 phrの場合では測定開始10 分後から架橋が進み、架橋時間40 分でTTN 配合系と同様のトルク値0.6 N・mを示した。DBS/TT/LDH とTT/LDH を各々2 phr 配合したときを比較すると、ASで表面処理したDBS/TT/LDHの方が、架橋反応が進行することが明らかとなった。これは、ASによってゴムとの相溶性が向上し、反応が促進されたためと考えられる。Table 1からTTN 配合系では架橋速度定数が5.12に対してDBS/TT/LDH 複合体を6 phr 配合した系では架橋速度定数が0.81となっ

Figure 8 Rheometer curves of ACM curing with DBS/TT/LDH ($MR=0.24$).

Base formulation (phr); ACM(100), FEF black(60), Stearic acid(1), Antioxidant DP(1), ZnBDC(1)

(a) TTN(0.5), (b) DBS/TT/LDH(6), (c) DBS/TT/LDH(3) (d) DBS/TT/LDH(2), (e) DBS/TT/LDH(1), (f) TT/LDH(2)

Curing temperature: 170 °C

Table 1 Effect of TT-intercalated into Mg-Al oxide ($MR=0.24$) on curing reaction

Composition *1 / phr	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
TTN	0.5	—	—	—	—	—
DSB/TT/LDH	—	6	3	2	1	—
TT/LDH	—	—	—	—	—	2
f_{max} / N・m	0.65	0.63	0.52	0.50	0.33	0.35
t_{90} / min	9.36	28.71	30.32	34.52	19.68	24.84
t_{50} / min	3.23	19.35	20.32	25.48	7.10	10.06
t_{10} / min	0.65	8.39	10.97	13.87	0.97	0.81
Cure rate constant / k	5.12	0.81	0.73	0.23	2.01	1.73

*1 Base formulation (phr); ACM(100), FEF black(60), Stearic acid(1), Antioxidant DP(1), ZnBDC(1)

Curing temperature; 170 °C

た。これはLDH層間に取り込まれたTTが架橋とともにゴム中に放出され、徐々に架橋反応が進行したために誘導期を与えたと考えられる。

以上の結果から、DBS/TT/LDH 複合体が塩素化アクリルゴムに対して遅延作用のある耐スコーチ性の架橋剤であることが明らかとなった。

4. ま と め

陰イオン交換性のMg-Al系層状複水酸化物の層間に架橋剤となるトリアジンジチオール化合物を取り込み、この複合体の表面を界面活性剤で被覆することによって、トリアジンジチオール化合物がカプセル化されたと同様の新規有機/無機ハイブリッド架橋剤を合成することができた。このトリアジンジチオール/無機ハイブリッド複合体を架橋剤として塩素化アクリルゴムに配合した組成物は、トリアジンジチオール化合物による急激な架橋反応が生じることがなく、架橋温度170 °Cにおいて、架橋開始10分後から反応が進行して、加工安定性そして耐スコーチ性の架橋

性組成物となることが明らかとなった。

References

- 1) Nakamura, Y., Mori, K., Oka, S.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **46**, 779 (1973)
- 2) Nakamura, Y., Mori, K., Nakamura, T.: *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 1031 (1976)
- 3) Miyata, S.: *Kagaku Gijyutsushi MOL*, **15**(10), 32 (1977)
- 4) Dondi, G., Binda, M. L., Caramella, C., Colombo, P., Conte, U., La Manna, A.: *Pharm. Acta. Helv.*, **58**, 259 (1983)
- 5) van der Ven, L., van Gemert, M. L. M., Batenburg, L. F., Keern, J. J., Gielgens, L. H., Koster, T. P. M., Fischer, H. R.: *Appl. Clay Sci.*, **17**, 25 (2000)
- 6) Kang, D. H., Desai, K., Lee, J., Hwang, S., Sung, C., Mead, J.: Preprint of the 165th Meeting of the Rubber Division, ACS, Paper No.25 (2004)
- 7) Fuller, R. E., Macturk, K. S.: *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **53**, 506 (2000)
- 8) Frondel, C.: *Am. Mineral.*, **26**, 295 (1941)
- 9) Miyata, S.: *Clays Clay Miner.*, **28**, 50 (1980)
- 10) Miyata, S.: *Zeolite*, **8**, 7 (1991)
- 11) Ulibarri, M. A., Pavlovic, I., Barriga, C., Hermosin, M. C., Cornejo, J.: *Appl. Clay Sci.*, **18**, 17 (2001)
- 12) You, Y., Vance, G. F., Zhao, H.: *Colloids Surf. A*, **205**, 161 (2002)

- 13) Park, M., Lee, E. J., Choy, J. H., Lee, C. I., Kim, J. E., Choi, J.: *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 513 (2004)
- 14) He, Q. L., Yin, S., Sato, T.: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **28**, 301 (2003)
- 15) Aisawa, S., Narita, E.: *Zeolite*, **17**, 101 (2000)
- 16) Aisawa, S., Hirahara, H., Narita, E.: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **10**, 260 (2003)
- 17) Aisawa, S., Hirahara, H., Takahashi, S., Umetsu, Y., Narita, E.: *Chem. Lett.*, **33**, 306 (2004)
- 18) Baoguang, L., Yuan, H., Rui, Z., Zuyao, C., Weicheng, F.: *Mater. Res. Bull.*, **38**, 1567 (2003)
- 19) Liao, C. S., Ye, W. B.: *Electrochim. Acta.*, **49**, 4993 (2004)
- 20) Wang, G., Cai, F., Si, L., Duan, X., Wang, Z.: *Chem. Lett.*, **34**, 94 (2005)
- 21) Miyata, S.: *Clays Clay Miner.*, **31**, 305 (1985)
- 22) Kameda, T., Yoshioka, T., Hoshi, T., Uchida, M., Okuwaki, A.: *Separ. Sci. Technol.*, **42**, 25 (2005)

日本語表記参考文献

- 1) 中村儀郎, 森 邦夫, 岡 作二郎: 日本ゴム協会誌, **46**, 779 (1973)
- 3) 宮田茂男: 科学技術誌 MOL, **15**(10), 32 (1977)
- 10) 宮田茂男: ゼオライト, **8**, 7(1991)
- 15) 會澤純雄, 成田栄一: ゼオライト, **17**, 101 (2000)

*

*

*

*

*

本会発行出版物ご案内

ゴム用語辞典

B 6 版 400 頁
(1997.10 発行)

定 価 4,725 円 (税込)
会員価格 4,252 円 (税込)
送 料 450 円

〔 ゴム産業に係わる技術用語, 製品用語を幅広く収録したものです。収録用語約 4,500 語。 〕

* お申込の場合は, 必要事項(送付先住所, 勤務先, 氏名, 電話番号など)をご記入のうえ, FAX して下さい。

社団法人 日本ゴム協会 図書係あて
FAX 03 (3401) 4143