

《解説》

ゴム配合剤としてのゼオライトの利用

日本化学工業(株)研究開発本部

柏瀬弘之，佐藤源一，三田宗雄

1. 緒言

一種の無機化合物粉体としてゼオライト類特に天然ゼオライトの粉末をゴムや合成樹脂に配合する試みは古くから行われているが，その多くは単なる充填剤や増量剤としての利用に留まっていた。

一般に，ゼオライトは化学的には極めて普遍的な元素から成るアルミノ珪酸塩であるが，その独特な結晶構造にもとづくイオン交換性，吸着・分子ふるい能，触媒能，その他の物理化学的諸特性を有することにより各種の工業的利用が図られている。

各種の機能を必要とするゴム配合剤分野においてもゼオライトが何等かの有用な効果を発揮することは当然期待されることであり，A型およびX型ゼオライトの合成が工業的に成功すると間もなく，加硫促進剤を始めとするゴム配合剤分野での利用に関する検討が，米国のユニオンカーバイド社やソ連の研究者らによって，活発に行われるようになった。現時点では，ゴム配合剤としてのゼオライトの実用的な用途は未だ限られているが，今までのこの分野における研究成果を概観し，今後のゼオライト研究の発展，ゼオライト利用の拡大のための参考としたいと考えている。

本稿では，主としてゴム配合剤としての合成ゼオライトの有用性に関する文献情報や筆者らの研究成果を整理・要約した結果について述べてみたい。

なお，合成ゼオライトはゴムの原料となる各種のモノマーや薬品類の製造過程で，触媒や脱水・乾燥剤などとして重要な役割を果しているが本稿では省略する。

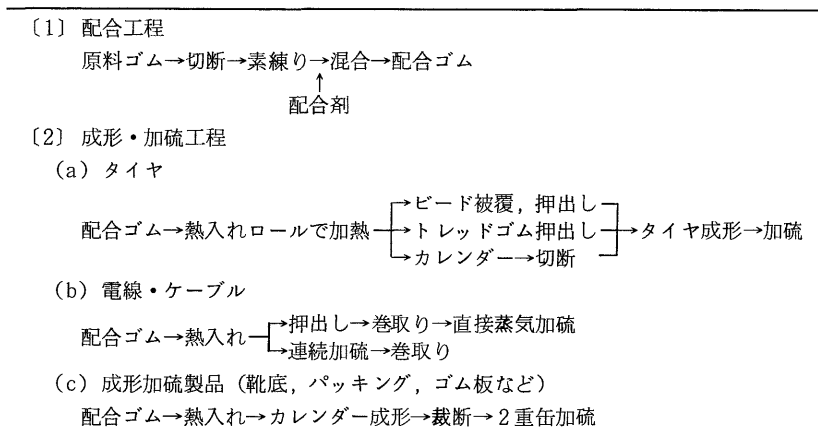
2. ゴム製品の製造工程

ゴム製品の製造工程は製品内容によって異なるが，通常表1のようなプロセスによって行われる。

3. ゴム配合剤としてのゼオライト

一般に，ゴム配合剤はその機能に応じて加硫剤，加硫促進剤，充填剤，軟化剤，老化防止剤などに分類され，各種の物質が知られているが，ゴムの種類や使用目的などに応じて適切な種類と数量の組合せすなわち適切な配合組成を選ぶ必要がある。これまでのゴム配合剤としてのゼオライトの利用態様は，下記のように各種薬品やガスの吸着担体としての利用，スコーチ防止剤としての利用，補強充填剤としての利用，亜鉛華代替品としての利用など多岐にわ

表1 代表的なゴム製品の製造工程¹⁾



たるが、多くの場合にゴム配合物のスコーチ（早期加硫）を抑制する効果とゴム加硫物の物理的性能を改善する効果が認められ、特にゴム配合物のスコーチトラブル防止に有用であることが注目される。

3.1 ゴム薬品の担体としての利用

(1) 加硫促進剤

硫黄を用いてゴム分子を架橋する場合、比較的低い温度で速やかに3次元網目構造を形成させるのが加硫促進剤であり、各種の有機化合物が使用されている。

しかし、促進作用の強い薬品を使用すると加硫工程以前に加硫が始まってしまうスコーチ（早期加硫）のトラブルを生じることがある。

この分野では、促進効果のある各種の薬品をゼオライトに吸着・担持させて使用することが試みられ、加硫促進とスコーチ防止の両効果が得られることが認められている。この分野での合成ゼオライトの利用に関する最初の特許出願は米国のユニオンカーバイド社（以下、UCC社と略称する）が行った。この特許²⁾は、アミン類(C₃以上)、アルデヒド類、チアゾール類、チオ尿素等の加硫促進剤をA型X型等のゼオライトに吸着・担持させてゴムに配合することにより、スコーチなしに良好な加工性と均質な加硫物を得るものである。

Borodushikinaら^{8~6)}は、天然ゴムの加硫の際チアゾール系のMBTS（通称DM）とグアニジン系のDPG（通称D）から成る促進剤の代わりにスルフェンアミド系のCBS（通称CZ）とアンモニア、アミン類を吸着・担持したNaXゼオライトを併用し、スコーチを防止しながら加硫時間を著しく短縮することができた。この場合のアンモニアやアミン類は2次加硫促進剤として作用し、ゼオライトはスコーチ防止に役立っている。

同じくBorodushikinaら^{7,8)}は、SBRの加硫の際にアンモニウム置換A型ゼオライトを2次加硫促進剤として使用することを試みている。

Sintsovaら⁹⁾は、靴底用ゴムの加硫促進剤としてアンモニアA、CaXゼオライト等を配合することによって、加硫促進剤の配合量を減らしても十分な加硫速度とスコーチ耐性が得られることを示した。

Nosnikovら¹⁰⁾は、クロロスルホン化したポリエチレンゴムにH₂S 2~3%を含むCaAゼオライトを2次加硫促進剤として4~16 phr 配合して加硫速度を増大させた。このゴム配合物は著しいスコーチ耐性と低粘性であり、加硫後は酸、アルカリ、水へ

の強い耐性を示すという。

日本肥糧¹¹⁾は、金属イオン置換ゼオライトにアミンを担持させたゼオライトをゴムに配合することを提案している。

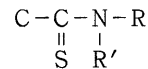
(2) 加硫剤

2重結合をもたないゴムは、硫黄で加硫することができず、有機過酸化物や酸化鉛などを用いて架橋が行われるが、各種の薬品を担持したゼオライトも加硫（架橋）剤として利用することができる。

この分野でもUCC社は、合成ゼオライトの利用に関する最初の特許出願を行った^{12~14)}。これらの特許は、有機過酸化物を吸着・担持したX型ゼオライトをシリコンゴムに配合するものであり、10~20重量%のジブチルパーオキシドを担持したX型ゼオライトの使用により加硫効果が著しく増大するが、ゼオライトの存在でスコーチトラブルが防止される。

同じくUCC社¹⁵⁾は、カーボンブラックを補強剤とするクロロプレンゴムにピロカテコールを担持したNaXゼオライトを配合して加硫を行った。ピロカテコールの単独添加では急速に硬化し、スコーチ時間4分であるが、ゼオライトへの吸着状態での添加では18分となる。

同じくUCC社¹⁶⁾は、クロロプレンゴムの加硫剤として、下記の特許促進剤をX型ゼオライトに吸着・担持させたものを使用することについて特許を出願した。



（式中のR、R'はアルキルまたはアリル基、Cは水素またはアミノ基を表す。但し、Cの数は25以下）

さらにUCC社¹⁷⁾は、HClを吸着させたNaX型ゼオライトによるブチルゴム加硫についても特許を出願した。

Pike¹⁸⁾は、N-フェニル-β-ナフチルアミンを担持したゼオライトをシリコンゴムに配合して174℃で加硫した。加硫物は引張強さ35.9 kg/cm²、伸び550%であり、313℃、96時間加熱後も強さ24.2 kg/cm²、伸び100%を示した。

Nosnikovら¹⁹⁾は、各種カチオン置換のA型ゼオライトにH₂SやSO₂を吸着させたものを加硫工程に利用することについて詳細な検討を行った。すなわち(H₂S + SO₂)を混合担持したNaA型ゼオライト23 phrを合成ゴムSKN-25またはDKN-40に配合して加硫を行った。この場合、NaAゼオライト

はフィルターとして不活性であったが、加硫物の伸びと硬さを増大させた。これらのゴムは、通常の硫黄で加硫したものよりも機械的および熱的性能が優れている。

同じくNosnikovら²⁰⁾は、 H_2S 18%と SO_2 36%を吸着させたA型ゼオライトおよびジブチルパーオキサイド18%を吸着させたX型ゼオライトをニトリルゴムに配合して加硫を行い、スコーチ傾向が著しく軽減されるとともに加硫物の引張強さや引張応力が改善されることを認めた。

同じくNosnikovら²¹⁾は、($H_2S + SO_2$)を吸着させたNaAゼオライトによる不飽和ゴムの加熱加硫の速度と機構を研究し、 H_2S と SO_2 の等モルを吸着させたものが高い加硫速度となることを示した。 $(H_2S + SO_2)$ による加硫物は通常の硫黄で加硫したものよりも強度がはるかに高い。

またNosnikovら²²⁾は、ニトリルゴムSKN-26に、 H_2S を飽和吸着させたNaAゼオライトを添加した配合物は、加硫の間に H_2S の脱着や吸着が起り、より均一で性能のよい加硫物を生じることを認めた。

さらにNosnikovら²³⁾は、カーボンブラックを充填したクロロプレングムを、 H_2S 2%を含有するCaAゼオライト10 phrの存在下CdSで加硫した。加硫物は優れた物理的・機械的性質を示した。充填剤なしのゴムに対しても、このCaAゼオライトは熱および酸化への高い耐性を与える。

Rapchinskayaら²⁴⁾は、クロロプレングムの加硫剤用にカチオン置換したX型ゼオライトの脱水物および非脱水物を研究した。CaXゼオライト2部を配合することにより、スコーチ安定性がよくなり、耐久性と耐薬品性のよい加硫物が得られた。

Rapchinskayaら²⁵⁾は、金属イオンを H^+ で種々の割合に置換したゼオライトについて、クロロプレングムの加硫剤としての効果を調べた。ゼオライト中のNaを20%以上置換えると架橋能力が減退する。HClを担持した水素型のゼオライトは、ブチルゴムの160℃での加硫に有効で、スコーチと装置腐食の危険がないことが認められた。

Rapchinskayaら²⁶⁾は、SKN-26ゴムの架橋をチオ尿素の存在でA型、X型ゼオライトに0.2%吸着・担持した Cl_2 によって160℃で行った。生成物は硫黄で加硫したものよりも優れた引張強さ、耐久性、引張応力、耐熱性等を示した。

Rapchinskayaら²⁷⁾は、難燃性コンベアベルト被覆用ゴムの加硫の際に、CaAゼオライト2~4部が

金属氧化物系加硫剤9部を完全に置換し得ることを示した。

武田薬品²⁸⁾は、硫黄をゼオライトに吸着・担持させた複合体をゴムの加硫に用いることにより、スコーチやブルームを防止することを提案している。

(3) その他

UCC社²⁹⁾は、 CO_2 などのガスを吸着・担持したA型、X型ゼオライトをゴムや合成樹脂用の発泡剤として使用することについて特許を出願した。

AKZO社³⁰⁾は、Co、Ni等の金属を担持させたゼオライトをゴムに配合し、ゴム-金属間の接着を促進する組成物について特許を出願した。

VEB社³¹⁾は、香料を担持したゼオライトをゴムに配合して芳香を長期間持続させることを提案している。

同じくVEB社³²⁾は、抗菌・防カビ剤を担持したゼオライトをゴムに配合し、それらの効果を持続させることを提案している。

3.2 スコーチ防止剤としての利用

ゼオライトは加硫促進作用の強い薬剤を使用した時に生じ易い、スコーチ(早期加硫)のトラブルを抑制するためのスコーチ防止剤としても有効である。

Blokhら³³⁾は、天然ゴムをジチオ酸塩系のNa-BDC(通称TP)を促進剤として加硫する際に、ステアリン酸で被覆したゼオライトを配合して顕著なスコーチ防止効果を得た。

UCC社³⁴⁾は、過酸化水素系加硫促進剤を担持させたX型ゼオライトをゴムに配合することにより、ゼオライトなしに比して配合物の貯蔵安定性が著しく改善されることを示している。

同じくUCC社³⁵⁾は、促進剤を担持したゼオライトと脱水活性化したA型ゼオライトを併用することにより、物理性に影響を与えずにスコーチ時間を遅らせることを提案している。

Blokhら³⁶⁾は、鉄置換X型、Y型のゼオライトをゴムに配合することにより、加硫の間に発生する H_2S ガスを吸着して、スコーチを防止し均一な加硫効果が得られることを示した。

同じくBlokhら³⁷⁾は、多量の再生ゴムを含むネオプレングムにCa含有ゼオライトを配合し、ゴムホースの連続製造に使用した。このゼオライトは、発生するガスを吸着し、スコーチを効果的に抑制した。

GE社³⁸⁾は、シリコン樹脂の硬化性組成物にゼオライトを配合し、その貯蔵安定性を改善することを提案している。

VEB社³⁹⁾は、ゼオライトの添加を特徴とする貯蔵安定性がよくフリーフローのゴム配合物の特許を出願した。

3.3 充填剤としての利用

Paulら⁴⁰⁾は、ゼオライトはゴム薄膜の通気性を減らすための充填剤として役立つことを示した。

Blokhら⁴¹⁾は、クロロプレンゴムにCaX型その他のゼオライトを充填すれば、充填密度が増加するとともに腐食性液体の透過性が低下し、高真空機器用のシール材に使えることを示した。

同じくBlokhら⁴²⁾は、クロロプレンゴムにゼオライトを充填するとゴムの物理的性質が改善されること、ゼオライトのカチオンを変えるとゴムとの相互作用も変わり、CaX型では引張強さ210 kg/cm²、伸び850%となるが、NaX型ではそれぞれ156 kg/cm²、990%となること、などを示した。

同じくBlokhら⁴³⁾は、ブチルゴムにCa, Mg, H, Na等で置換したゼオライトを配合すれば、ガス透過性や弾性を変化させずに耐熱性が改善され65℃までの真空機器用のブチルゴムのガスケットやシール

のサービスライフが向上することを示した。

Gromovら⁴⁴⁾は、クロロプレンゴムにアンモニアXゼオライトを各比率で配合して加硫すると、引張強さや伸びが変化することを認めている。

TAURUS社⁴⁵⁾は、フッ素ゴム配合物にゼオライトを配合して加硫物の物理的・機械的性能、耐熱性、加圧下の挙動等を改善することを提案している。

Al-Ghamdiら⁴⁶⁾は、シリコンゴムに対するA型およびX型ゼオライトの補強充填効果について研究し、マイクロポアの大きい方が補強効果が大きいことを示した。

筆者ら⁴⁷⁾は、ホワイトカーボンを充填剤とするゴム組成物に、A型ゼオライトを配合して、加硫速度および補強性を改善することについて特許を出願した。標準配合物と、それにA型ゼオライトを添加したものの加硫試験結果から、ゼオライト添加により加硫が若干促進され、各加硫時間では引張強さが著しく増大し、伸びは減少し、引張応力や硬さが著しく増大することが認められた。ゴム組成物の配合比と加硫ゴムの物理試験結果を表2に示す。

表2 加硫ゴム物理試験(1)

No.			1	2	3	4	5	6	7
配合									
SBR	ニポール1502	部	100						
垂鉛華	1号	部	5						
ステアリン酸	—	部	1						
加硫促進剤MBTS	ノクセラーDM	部	1.5						
加硫促進剤TMTD	ノクセラーTT	部	0.5						
硫黄	—	部	2						
ナフテン系オイル	コーモレックス#2	部	10						
ジエチレングリコール	—	部	2						
ホワイトカーボン	トクシールUR	部	50	50	50	50	50	50	45
ゼオライト	Na-A	部	0	1	2	4	5	10	5
加硫度試験	150℃								
	T_{10}	分	7	11	10	11	8	10	6
	T_{90}	分	30	39	33	50	29	28	15
	$4T_{80}$	分	23	28	23	39	21	18	9
加硫時間	150℃	分	30	30	30	30	30	30	30
加硫ゴム物性									
300%引張応力	JIS法	kgf/cm ²	17	21	25	26	26	26	21
500%引張応力	JIS法	kgf/cm ²	33	43	50	56	50	52	37
伸び	JIS法	%	970	942	900	883	880	880	776
引張強さ	JIS法	kgf/cm ²	218	224	241	251	257	248	233
かたさ	Hs (JIS-A)	—	65	67	69	69	70	71	72

加硫度試験 混合ロール：8*18インチ、回転数：18 rpm

回転比：1.18、表面温度：50±5℃

評価法 試験片：JIS 3号ダンベル、試験機：ショッパード式引張試験機(容量 50 kgf)

試験方法：JIS K 6301 に準拠

さらに筆者ら⁴⁸⁾は、ホワイトカーボン以外の充填剤を用いたゴム組成物に、A型ゼオライトを添加して優れた物性のゴムを得ることについて特許を出願した。

3.4 亜鉛華代替物としての利用

従来、ゴムの加硫に際して有機加硫促進剤を使用するときは、亜鉛華とステアリン酸を助剤として添加するのが常識とされていたが、食品や衛生関係の用途では重金属亜鉛の化合物の使用を避けることが望まれている。

筆者らは、表3に示されるように、亜鉛華とNaAゼオライトの含量を5 phrの配合とし、その比率を変化させた配合物について加硫ゴムの物性を調べた。亜鉛華を微量配合(0.1~0.5 phr)した配合物において引張強さ、引裂強さが改善され、伸びのある柔らかいゴムが得られることが確認された。

また筆者ら⁴⁹⁾は、ホワイトカーボンを充填剤とする天然ゴムの加硫に際して従来配合の亜鉛華の全量(5 phr)をA型ゼオライトで置換えることを試みた。加硫時間40分では、亜鉛華を配合した従来配合に比して、伸びが著しく大となり、引張応力もやや大、硬さがやや低いという傾向が見られる。加硫時間

20分では、伸び、硬さ、引張応力など何れも加硫時間40分の場合より高い値を示し、加硫が促進されることが判った。一般に、〔天然ゴム-ホワイトカーボン〕系では、亜鉛華の配合なしにはゴムらしいゴムが得られないとされているが、ゼオライトの使用により亜鉛華なしでも正常に近いゴムが得られることが確認された。

さらに筆者ら⁵⁰⁾は、カーボンブラックを充填剤とするSBRの加硫に際して従来配合の亜鉛華(5 phr)を順次 ZnAゼオライトで置換えることを試みた。亜鉛華の置換につれて、加硫がやや促進される傾向がみられた。両者を併用すると伸びがやや増大する。完全に置換すると引張強さは大差ないが伸びがきわめて大となり、硬さが低下する。完全置換の効果は、その後の試験において更に明かに確認された。すなわち、ZnOの全量をそれぞれ7.5および10 phrのZnAゼオライトで置換えると、引張強さがやや増大し、伸びはさらに増大し、硬さが低下した。なお、この場合は引裂強さがZnOのみ5 phr配合に比して著しく高いことが注目される。この試験の数値の例を表4に示す。

表3 加硫ゴム物理試験(2)

No.			1	2	3	4	5	6	7
配合									
SBR	JSR 1502	部	100						
ステアリン酸	—	部	1						
加硫促進剤MBTS	ノクセラーDM	部	1.5						
加硫促進剤TMTD	ノクセラーTT	部	0.2						
硫黄	—	部	2						
ナフテン系オイル	コーモレックス#2	部	5						
カーボンブラック	SRF	部	50						
亜鉛華	1号	部	5	2	1	0.5	0.2	0.1	0
ゼオライト	Na-A	部	0	3	4	4.5	4.8	4.9	5
加硫度試験	150℃								
	T_{10}	分	5	5	5	5	5	5	8
	T_{90}	分	46	19	12	11	9	11	41
	$4T_{80}$	分	41	14	7	6	4	6	33
加硫時間	150℃	分	40	30	30	20	20	20	40
加硫ゴム物性									
100%引張応力	JIS法	kgf/cm ²	29	23	23	21	17	17	16
300%引張応力	JIS法	kgf/cm ²	139	99	96	93	79	77	73
伸び	JIS法	%	320	240	290	520	620	610	460
引張強さ	JIS法	kgf/cm ²	153	87	102	172	182	177	132
かたさ	Hs (JIS-A)	—	62	60	59	57	56	54	54
引裂強さ	JIS法	kgf/cm ²	42	—	—	46	51	52	—

加硫度試験、評価法は表2に同じ

表4 加硫ゴム物理試験(3)

No.			1	2	3	4
配合						
SBR	JSR 1502	部	100			
ステアリン酸	—	部	1			
加硫促進剤MBTS	ノクセラーDM	部	1.5			
加硫促進剤TMTD	ノクセラーTT	部	0.2			
硫黄	—	部	2			
ナフテン系オイル	コーモレックス#2	部	5			
カーボンブラック	SRF	部	50			
亜鉛華	1号	部	5	0	0	0
ゼオライト	Zn-A	部	0	5	7.5	10
加硫度試験	150℃					
	T_{10}	分	5	6	5	5
	T_{90}	分	46	25	22	20
	$4T_{80}$	分	41	19	17	15
加硫時間	150℃	分	40	60	30	35
加硫ゴム物性						
100%引張応力	JIS法	kgf/cm ²	29	12	13	13
300%引張応力	JIS法	kgf/cm ²	139	48	44	47
伸び	JIS法	%	320	710	870	830
引張強さ	JIS法	kgf/cm ²	153	151	164	160
かたさ	Hs (JIS-A)	—	62	52	53	53
引裂強さ	JIS法	kgf/cm ²	42	65	73	70

加硫度試験, 評価法は表2に同じ

3.5 その他の利用

信越化学⁶¹⁾は, シリコンゴム組成物に脱水・活性化したA型, X型ゼオライトを配合し, 貯蔵安定性を改良した常温硬化性の組成物について特許を出願した。

PPG社⁶²⁾は, 複層窓ガラスの封止剤用の脱水剤エレメントとして脱水したX型ゼオライトを含む常温硬化性のゴム組成物の特許を出願した。

旭硝子⁶³⁾は, 複層窓ガラスのスペーサー用に, 脱水したゼオライトやアルミナを部分加硫ブチルゴムに配合し自己粘着性としたものを使用することを提案している。

Blokhら⁶⁴⁾は, カチオン置換したA型, X型ゼオライトを配合するとゴムの加硫やエポナイトの生成過程でのガス発生が抑制されることを認めた。

東芝⁶⁵⁾は, 殺菌性の金属イオンでイオン交換したゼオライトを配合した化粧ゴムを, エスカレータ用手すりのベルトの外周に貼着して, 消毒力を維持させることを提案している。

TeHennepeら⁶⁶⁾は, シリコンゴム膜にシリカライトのようなアルコール選択吸着性のゼオライトを配合して, 膜の透過性と選択性を増大させること

について検討を行った。

ブリヂストン⁶⁷⁾は, 水に懸濁させたとき特定pH値を示すゼオライトを配合して成る, ブローン現象の防止効果のあるゴム組成物について特許を出願した。

4. 結 言

本稿では, 主としてゴム配合剤としての合成ゼオライトの有用性に関する文献情報や筆者らの研究成果を整理・要約した。

これまでのゴム配合剤としてのゼオライトの使用態様は, 各種薬品やガスの吸着担体としての利用, スコーチ防止剤としての利用, 補強充填剤としての利用, 亜鉛華代替物としての利用など多岐にわたるが, 多くの場合にゴム配合物のスコーチ抑制効果とゴム加硫物の物理的性能の改善効果が認められ, 特に加硫工程の作業性改善と加硫物の品質安定化に役立つことが注目される。

現時点では, ゴム配合剤としてのゼオライトの利用実績は限られているが, 今後は社会環境の変化やゴム加工技術の高度化等に連れてゴム関係ユーザーの関心も次第に高まり, この分野でのゼオライトの利用が一層盛んになるものと期待される。

参考文献

- 1) 日本化学会編「化学便覧応用編」改訂2版, p.972, 1973.
- 2) UCC, Brit 884074.
- 3) Kh. N. Borodushikina et al., *Izv. Vysshikl Uchebn. Zavedei, Tekhnol. Legkoi Prom.*, **1963** (4), 46.
- 4) Kh. N. Borodushikina et al., *Kauchuk i Resina*, **23** (2), 1, 1964.
- 5) Kh. N. Borodushikina et al., *Dopovidi Akad. Nauk Ukr SSR*, **1964** (8), 1084.
- 6) Kh. N. Borodushikina et al., *Kozh. Obuvn. Prom.*, **6** (6), 14 (1964).
- 7) USSR 219168
- 8) Kh. N. Borodushikina et al., *Soobsch. Akad. Nauk Gruz. SSR*, **54** (2), 345 (1969).
- 9) Sintsova, L. D. et al., *Ref. Zh., Khim.* 1973, Abstr. No. 18S765.
- 10) Nosnikov, A. F. et al., USSR 952911.
- 11) 日本肥糧, 特開昭 62-20541.
- 12) UCC, Ger 1044400.
- 13) UCC, Brit 827402.
- 14) UCC, US 3036980.
- 15) UCC, US 3036983.
- 16) UCC, US 3036984.
- 17) UCC, US 3036986.
- 18) P. A. Pike, US 3054,769.
- 19) Nosnikov, A. F., Blokh, G. A., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zavad. Khim. Khim. Tekhnol.*, **9** (6), 959 (1966).
- 20) Nosnikov, A. F., Blokh, G. A., *Khim. Tekhnol.*, **9**, 31 (1967).
- 21) Nosnikov, A. F., Blokh, G. A., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zavad. Khim. Khim. Tekhnol.*, **12** (9), 1272 (1969).
- 22) Nosnikov, A. F., et al., *Khim. Tekhnol.*, **12**, 116 (1969).
- 23) Nosnikov, A. F., et al., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zavad. Khim. Khim. Tekhnol.*, **23**, 85 (1980).
- 24) Rapchinskaya, S. E., et al., *Kauch. Rezina*, **27** (9), 17 (1968).
- 25) Rapchinskaya, S. E., et al., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zavad. Khim. Khim. Tekhnol.*, **12** (4), 484 (1969).
- 26) Rapchinskaya, S. E., et al., *Khim. Tekhnol.*, **16**, 45 (1970).
- 27) Rapchinskaya, S. E., et al., *CA* **75** (12), 77938.
- 28) 武田薬品, 特開昭 59-161451.
- 29) UCC, 特公昭 23-1640.
- 30) AKZO, 特開昭 59-209841.
- 31) VED, DD 260934.
- 32) VED, DD 2604008.
- 33) Blokh, G. A., et al., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zavad. Tekhnol. Legkoi Prom.*, **1963**, 46.
- 34) UCC, US 3236806.
- 35) UCC, US 3245946.
- 36) Blokh, G. A., et al., *Kauch. Resina*, **31** (10), 19 (1972).
- 37) Blokh, G. A., et al., *CA* **78**, 148752.
- 38) GE, US 4499230.
- 39) VEB, DD 266579.
- 40) D. R. Paul, D. R. Kamp, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **41**, 79 (1973).
- 41) Blokh, G. A., et al., *S.F.K.P.*, **1974**, 151.
- 42) Blokh, G. A., et al., *Kolloid Zh.*, **1974**, 807.
- 43) Blokh, G. A., et al., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zavad. Khim. Khim. Tekhnol.*, **17**, 1111 (1974).
- 44) Gromov, A. N., Manin, V. N., *Kauch. Resina*, **44** (6), 9 (1985).
- 45) TAURUS, HU 41420: *CA* **107**, 200152.
- 46) Al-Ghamdi, A. M., Mark, J. E., *Polym. Bull. (Berlin)*, **20**, 537 (1988).
- 47) 日本化学, 特公昭 59-52900.
- 48) 日本化学, 特公昭 63-17097.
- 49) 日本化学, (未発表).
- 50) 日本化学, 特公昭 62-53015.
- 51) 信越化学, 特開昭 53-31762.
- 52) PPG, 特公昭 53-6177.
- 53) 旭硝子, 特開昭 55-20223.
- 54) Blokh, G. A., et al., *CA* **77**, 76328.
- 55) 東芝, 特開昭 63-267690.
- 56) TeHennepe, H. J. C., et al., *J. Membr. Sci.*, **35**, 39 (1987).
- 57) プリヂストン, 特開平 1-38452.