

타이어용 充填劑 및 配合劑의 技術動向(Ⅲ)

添田 瑞夫, 上野 恒明 著
太智 重光, 味曾野伸司
李 源 善 譯*

「本資料는 1990. 4. 13. 日本 Posty Corporation 後援 日本고무協會에서 開催한 第3回 公開 Forum에서 發表한 「고무工業에서의 技術豫測-自動車用 타이어를 中心으로-」 内容中에서 日本 昭和 Cabot(株)의 加工技術研究所 首席研究員 添田 瑞夫, 精工化學(株)의 研究部部长 上野 恒明, 大内新興化學(株)의 中央研究所 고무藥品 Group Manager 太智 重光, 東海 카본(株)의 富士研究所 主務研究員 味曾野伸司가 發表한 것을 번역 整理한 것임.」
..... <譯者註>

4. 老化防止劑의 技術豫測

4.1 序 言

過去 20年間 타이어의 設計技術은 눈부시게 發展하였지만, 타이어의 老化防止性(耐熱酸化劣化, 耐屈曲劣化, 疲勞劣化等)은 큰 進歩가 없었다. 이와같이 된 原因은 그동안 diarylamine系 老化防止劑(특히 N-sec-alkyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine類)가 開發販賣됨에 따라 이 老化防止劑를 타이어 및 各種 고무製品에 使用하면, 이 老化防止劑가 耐오존性 老化防止劑이지만 耐屈曲 老化防止劑로서도 優秀한 役割을 함으로써 耐老化性이 좋기 때문으로 생각된다. 現在 타이어에 使用되고 있는 老化防止劑를 表15에 나타냈다. 이 老化防止劑들은 各各 特性을 갖고 있기 때문에 要求性能에 따라 使用하면 되는 것이다.

그러나 앞으로는 타이어의 使用條件의 苛酷化, 高

性能 타이어의 開發, 고무藥品의 安全性의 問題等을 考慮하여 아래와 같은 性能을 갖는 老化防止劑를 開發하여야 할 것이다.

- (1) 타이어의 耐久性을 向上시킬 것.
- (2) 오존에 의한 龜裂發生을 抑制할 것.
- (3) 타이어의 外觀을 좋게 할 것.

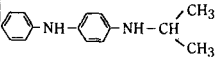
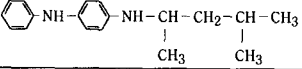
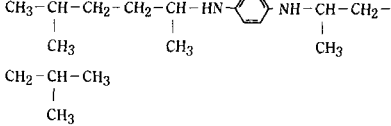
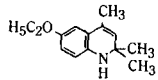
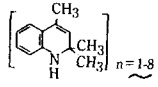
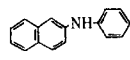
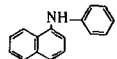
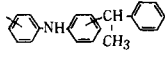
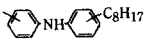
여기에서는 今般 調査한 主要 文獻中에서 最近의 老化防止劑의 研究開發動向에 대한 概要를 紹介하고자 한다.

4.2 耐久性 向上에 대하여

乘用車用, 트럭 및 버스用, 航空機用 타이어等은 使用條件이 苛酷하며 또한 各各의 使用條件에서 耐久性이 있어야 되고, 性能도 低下되어서는 안된다는 것은 잘 알고 있는 事實이다. 例로서 航空機用 타이어는 空港에서 離陸 또는 着陸後 滑走路로부터 がい

* 大韓타이어工業協會 技術部長

表 15. 老化防止劑의 種類와 特徵

IPPD	N-isopropyl-N'-phenyl- <i>p</i> -phenylenediamine (Vulkanox 4010 NA)		耐오존姓, 耐屈曲性이 優秀함
6PPD	N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl- <i>p</i> -phenylenediamine (Vulkanox 4020)		耐오존性, 耐屈曲性이 優秀함
77PD	N-N'-bis(1,4-dimethyl-pentyl)- <i>p</i> -phenylenediamine (Vulkanox 4030)		耐오존性, 耐屈曲性이 優秀함
DTPD	Mixture of diphenyl-ditoluyl and toluylphenyl- <i>p</i> -phenylenediamine (Vulkanox 3100)	$R_1-NH-C_6H_4-NH-R_2$ $R_1, R_2 = -C_6H_4-$ oder $-C_6H_4-CH_3$	耐屈曲性, 金屬害防止性이 優秀함
ETDQ	6-Ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline (Vulkanox EC)		
TMQ	2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydroquinoline (polymerised) (Vulkanox HS)		耐熱性이 優秀함
ADPA-HV	Acetone-diphenylamine-condensate as high-viscous liquid		耐屈曲性이 優秀함
ADPA-LV	Acetone-diphenylamine-condensate as low-viscous liquid		
ADPA-resin	Acetone-diphenylamine-condensate as resin		
PBN	Phenyl-β-naphthylamine (Vulkanox PBN)		耐屈曲性이 優秀함. 藥害性때문에 使用할 수 없음
PAN	Phenyl-α-naphthylamine (Vulkanox PAN)		
SDPA	Styrolised diphenylamine (Vulkanox DDA)		耐熱性이 優秀함
ODPA	Octylised diphenylamine (Vulkanox OCD)		耐熱性이 優秀함

트까지 低速走行距離가 길어서 타이어는 發熱에 의해서 70°C까지 上昇하며, 또한 荷物을 積載한 트럭의

高速走行時에는 타이어의 사이드일부의 溫度가 100°C까지 上昇하여 타이어에 配合한 老化防止劑가 熱에

의해서 揮發되거나 雨水等에 의하여 抽出되어 性能이 低下된다. 타이어의 壽命을 延長하고 信賴性을 높이기 위해서는 타이어로부터 老化防止劑의 揮發 및 抽出을 防止하여야 하며, 이 防止方法으로서는 老化防止劑를 高分子化하는 方法이 主流를 이루고 있으며 그 方法을 分類해 보면 다음과 같다.

4.2.1 老化防止官能基를 갖는 monomer를 共重合시키는 方法⁵⁰⁾

合成고무 重合時에 添加하는 共重合性 老化防止劑로서 N-(4-anilinophenyl)methacrylamide를 styrene, butadiene, acrylonitril과 共重合시켜 老化防止劑 共重合 NBR을 만든다(그림 14 參照).

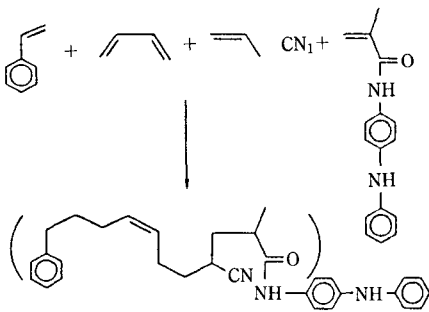


그림 14. N-(4-Anilinophenyl) methacrylamide를 共重合.

4.2.2 Mercapto基를 갖는 老化防止劑를 diene系 polymer 重合時 free radical 觸媒의 存在下에서 反應시키는 方法⁵⁰⁾

Amine系의 mercaptane 化合物을 그림 15에 나타낸 것과 같이 고무와 反應시켜 非抽出性의 老化防止性이 優秀한 고무를 얻게 된다.

4.2.3 Epoxy代시킨 polymer와 p-phenylenediamine系 化合物을 反應시키는 方法⁵⁰⁾

그림 16에 表示한 것과 같이 天然고무를 우선 perbenzoic acid로 epoxy化한 後 이것을 N-phenyl-p-phenylenediamine, N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine(IPPD)과 反應시키면 高分子 老化防止劑가

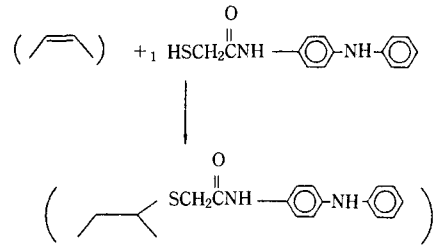


그림 15. Thiol基를 갖는 老化防止劑와 polymer와의 反應.

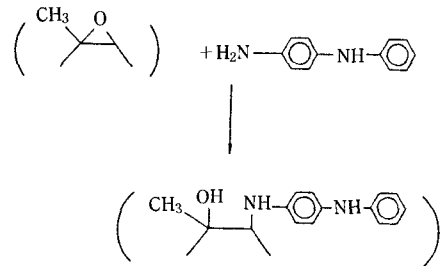


그림 16. N-Phenyl-p-phenylenediamine과 epoxy化한 天然고무와의 反應.

되는데 이 老化防止劑는 耐熱老化性이 改善된다. 그러나 위와같은 老化防止劑中에서 타이어의 耐久性 向上을 目的으로 具體化된 것은 없다.

4.3 耐오존性 向上에 대하여

現在 타이어용 耐오존性 老化防止劑로서는 p-phenylenediamine系 化合物中에서 IPPD (N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine)와 6PPD (N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine)가 使用되고 있지만 皮膚障害性, 揮發性 및 물에 의한 抽出性 때문에 6PPD를 많이 使用하고 있다. 그러나 타이어 使用條件의 苛酷化, 타이어 外觀에 대한 改善要求 때문에 着色 汚染이 적으면서 6PPD와 같은 정도의 老化防止劑를 원하고 있다. 위와같은 要求에 부응하기 위하여는

- (1) IPPD, 6PPD等의 高分子量化
- (2) 其他 p-phenylenediamine系 化合物에 대한

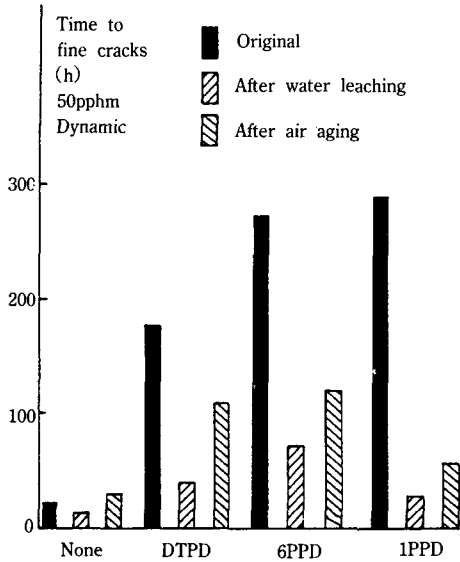


그림 17. 各種 PPD系 化合物의 耐오존성.

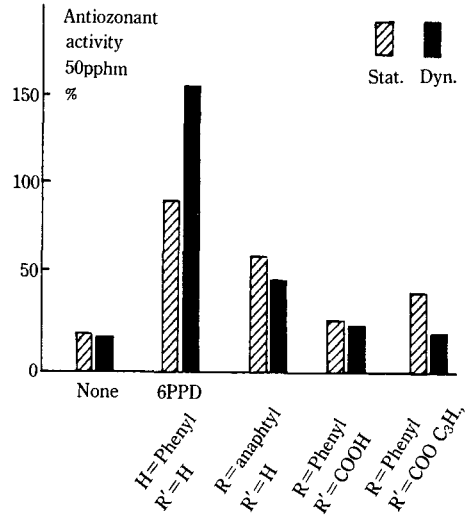
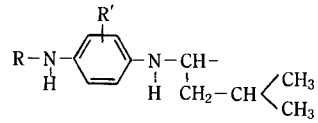


그림 18. 各種 PPD系 化合物의 耐오존성.

검討

(3) 非汚染性 老化防止劑에 대한 檢討

4.3.1 IPPD, 6PPD 등의 高分子量化⁵¹⁾

그림 17 및 18에 表示한 것과 같이 IPPD 및 6PPD의 phenyl基를 naphthyl基 또는 p-cumyl基로 置換하거나 phenylene基에 COOH基를 導入시켜 高分子量化하면

耐오존性能(靜的 및 動的)이 현저하게 低下된다.

또한 그림 19에 表示한 것과 같이 IPPD 및 6PPD의 phenyl基를 α-pyridyl基로 置換하여도 耐오존성은 向上되지 않는다.

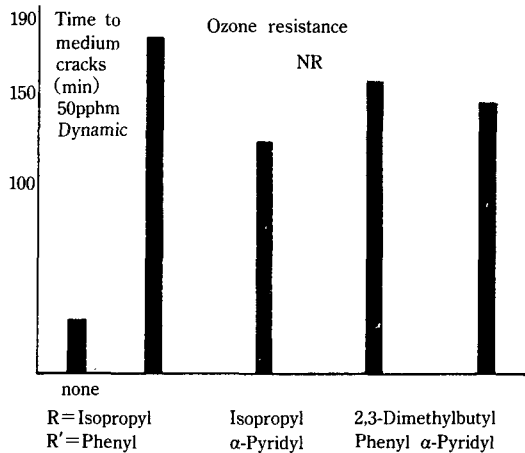
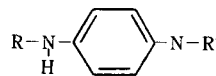
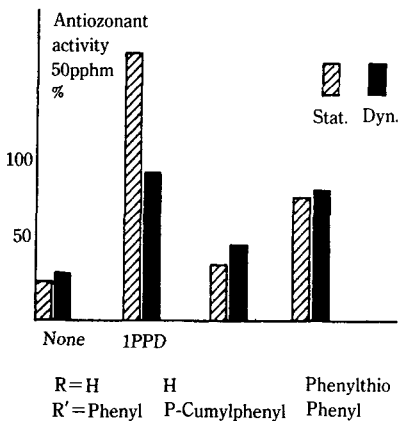
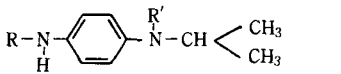


그림 19. 各種 PPD系 化合物의 耐오존성.

4.3.2 其他 *p*-Phenylene系 化合物의 檢討에 對하
여^{51),53)}

그림 20에는 N,N'-dicumyl-*p*-phenylenediamine (dicumyl PPD), 6PPD, N, N'-diaryl-*p*-phenylenediamine(DTPD)에 대한 性能을 나타냈으며 또한 그림 21에도 나타냈다. N-(1,2-dimethylpropyl)-N'-phenyl-*p*-phenylenediamine이 6PPD에 比較하여 耐오존성이 優秀한 것으로 되어 있다. 이 結果는 흥미있는 結果인데 상세한 내용은 알 수가 없다.

단, 이와같은 耐오존 老化防止劑를 어느 程度의 價格으로 供給할 수 있는가가 問題가 되지 않을까 생각된다. *O*-cumyldine, methyl-*t*-butylketone이 aniline, *O*-toluidine, methyl-ethylketone과 比較하여 汎用性이 없기 때문에 期待하기는 어려운 實情이다.

	None	IPPD	6PPD	DTPD	Dicumyl PPD
a) 20pphm threshold strain	5	15	7	5	5
threshold (+ Wax)	5	30	25	15	20
b) Anulus roof threshold strain	10	40	30	15	15
Blooms	0	Very slight	0	Heavy	0
a) 20pphm threshold strain after 24h	0	50	50	17	33
b) Anulus roof threshold strain after 2months	3	50	50	45	50

그림 20. *o*-Cumyldine 誘導體의 耐오존性.

그림 22에 表示한 arylenediamino로 置換한 triazine類의 새로운 耐오존 老化防止劑가 開發되었다. 이 耐오존 老化防止劑를 타이어, 콘베어벨트, 고무 호스等に 使用하면 耐오존성이 向上되며 또한 着色

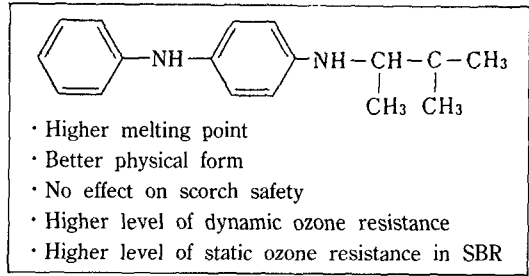


그림 21. N-(1,2 dimethylpropyl)-N'-phenyl-*p*-phenylenediamine의 性能.

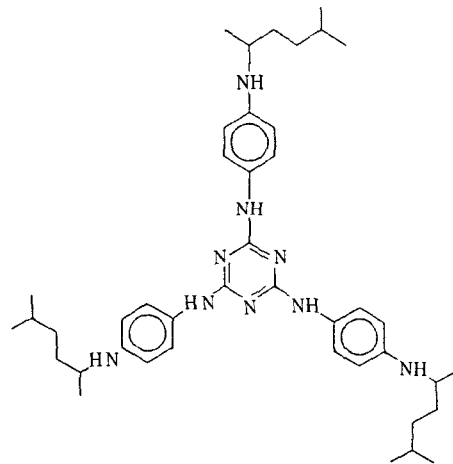


그림 22. Arylenediamino를 置換한 triazine.

性도 없을뿐만 아니라 왁스를 使用하지 않아도 靜의 條件下에서도 長期間에 걸쳐 耐오존성이 良好하다.

加黃고무에서의 오존試驗結果와 着色試驗結果를 表 16, 表 17에 나타냈다. 이 耐오존 老化防止劑는 6PPD와 比較하여 高分子量이기 때문에 고무와의 相溶性 및 移行性は 적은 것으로 判斷되고 있다.

4.3.3 非汚染性 오존劣化防止劑의 檢討에 對하여

그림 23 및 24에는 thiourea系의 化合物인 tributylthiourea 誘導體의 加黃特性 및 耐오존성을 나타냈다. 여기에서 알 수 있는 바와 같이 isothiourea化함으로써 加黃活性은 抑制되지만 耐오존性能은 IPPD와 거의 같은 結果를 나타낸다.

그림 25에는 lactam誘導體의 耐오존性能을 나타냈

表 16. 靜的오존 試驗(20%)

오존龜裂防止劑, 4PHR	크랙 (crack)	比較A	例1
未老化			
龜裂無	—	600*	1128
龜裂有	552	—	
6個月老化			
龜裂無	—	—	1080
龜裂有	8	24	
12個月老化			
龜裂無	—	—	1040
龜裂有	12	56	—

*아주 작은 龜裂이 보인다

NR/BR配合系
(添加量: 4phr)

例 1. 2,4,6-Tris(N-1,4-dimethylpentyl-p-phenylene-diamino)-1,3,5-triazine

比較A. 6PPD

表 17. 着色試驗(Hunter 「L」)

오존龜裂防止劑	크랙 (crack)	比較A	例1
	87.9	32.6	81.5



$\begin{matrix} C_4H_9-N=C-S-R' \\ C_4H_9 > N \\ C_4H_9 \end{matrix}$ Curing effect in NR black mix			
Antiozonant (2phr)	Scorch time t5(min)	Optimum cure time t90(min)	Maximum torque
None	5	10	7.8
IPPD	4.75	9	7.6
(R' = H) Tributylthiourea	2.5	6	9.3
R' - -CH ₃	4	8.5	8.4
R' - -CH ₂ -C(=CH ₂) CH ₃ CH ₃	4	8.25	7.9
R' - CH ₂ - 	4.5	9	8
R' - 	3.5	7	11

그림 23. Tributylthiourea 誘導體의 scorch性.

다. 위 表에서 알 수 있는 것은 n=5~7의 化合物은

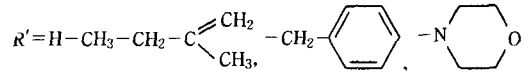
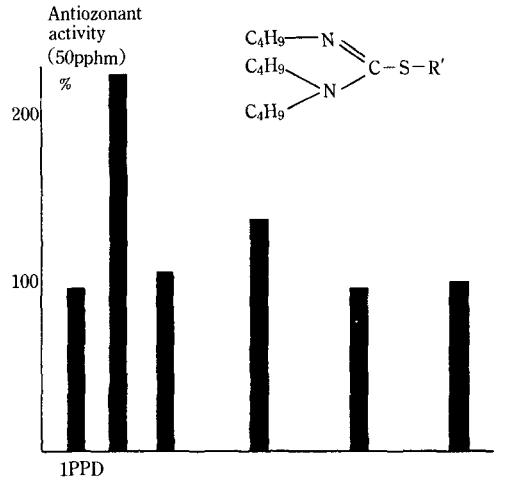


그림 24. Tributylurea 誘導體의 耐오존性.

어떤 化合物이든지 간에 IPPD보다 優秀하다는 것이
다. 그러나 加黃活性效果가 있어 IPPD, 6PPD와 單
純하게 置換할 수가 없으며 非汚染性이기 때문에 앞
으로 檢討해볼 만한 耐오존 老化防止劑이다.

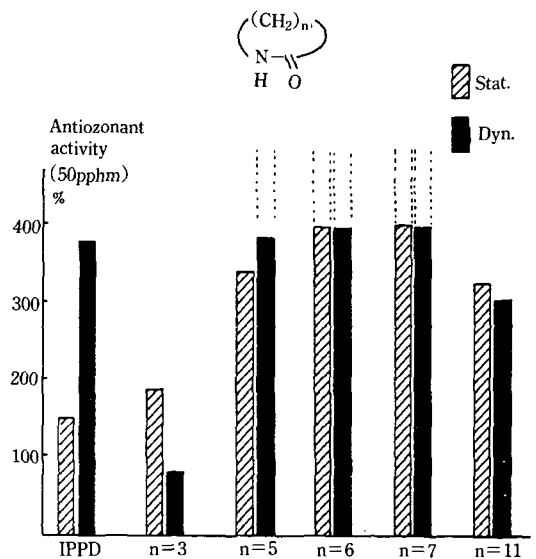


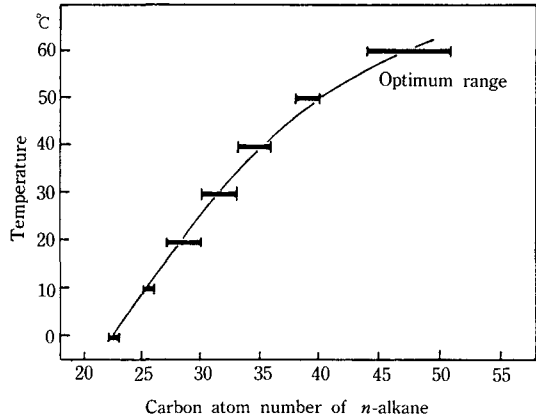
그림 25. Lactam類의 耐오존性.

4.4 타이어의 外觀改善에 대하여

타이어를 비롯하여 고무製品이 大氣 및 햇빛에 노출되면 龜裂이 發生하며 이때 引張應力이 가해지면 龜裂이 더 많이 發生한다. 이와같은 龜裂을 防止하기 위해서는 amine系 老化防止劑, 고무용 왁스(wax)가 사용되고 있다. 고무용 왁스를 고무에 配合時에는 고무表面으로 나와 薄膜을 形成하여 고무와 오존과의 接觸을 防止함으로써 老化防止劑의 役割을 한다. 특히 고무용 왁스 老化防止劑는 靜的條件下에서 老化防止效果가 있으며 一般的으로 amine系 老化防止劑와 併用하고 있다. 또한 고무용 왁스는 溫度에 따라서 고무에 滲出하여 薄膜을 形成하는 作用 및 일단 形成된 薄膜이 分離되면서 離脫되는 現象이 다르기 때문에 고무製品의 使用條件(특히 溫度)에 따라 選擇하여야 한다. 例로서 低溫에서부터 高溫까지 광범위한 溫度範圍에서 使用하는 고무製品인 경우에는 低溫用 왁스 및 高溫用 왁스를 使用하거나 또는 廣範圍하게 炭素數가 分布되어 있는 고무용 왁스를 使用하고 있다. 이와같이 고무용 왁스를 使用함에 따라 타이어의 表面에는 必要以上の 왁스가 滲出되어 타이어 表面의 外觀을 좋지 않게 만들뿐만 아니라 같이 使用한 amine系等의 老化防止劑의 고무表面에의 滲出을 促進시켜 타이어 外觀을 低下시킨다. 이와같은 現象은 타이어의 高級化, 패션화를 하는 데 문제가 되어 이와같은 問題를 解決하기 위하여 *n*-alkane의 炭素數와 고무의 오존防止性能과의 關係를 檢討하여 아래와 같은 興味있는 內容이 報告되어 있다⁵²⁾.

(1) 特定溫度, 例를 들면 10°C에서는 炭素數 25~26인 *n*-alkane이 가장 優秀한 耐오존性を 表示하지만 其他의 *n*-alkane은 耐오존性を 나타내지 않는다. 한편 50°C에서는 炭素數가 40~42인 *n*-alkane이 優秀한 耐오존性を 나타낸다. 이와같은 關係를 그림 26 및 表 18에 나타냈다.

(2) 따라서 0°C~60°C의 溫度範圍에서 오존龜裂을 防止하기 위해서는 炭素數가 21~51까지의 *n*-alkane이 必要하게 된다.



Prevention ability for ozone cracking by *n*-alkane at various temperatures(NR/BR)

그림 26. 各種溫度에서 *n*-alkane炭素數와 耐오존性과의 關係.

表 18. 各種 고무系의 *n*-alkane炭素數와 溫度와의 關係(가장 優秀한 耐오존性を 表示한다)

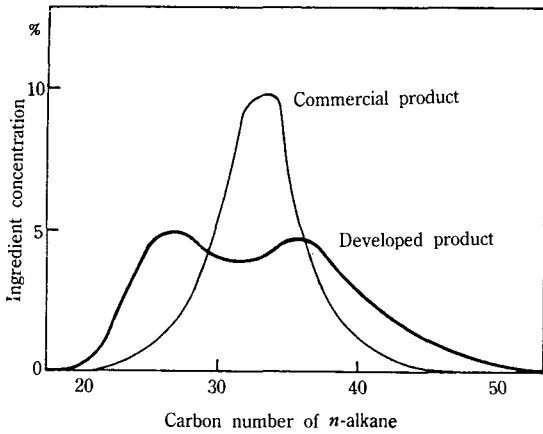
Carbon atom number range of the most antiozone affective *n*-alkane with various rubber types at various temperatures
(unit : Carbon atom number of *n*-alkane)

Rubber type °C	NR-BR	SBR	NR
0	22-23	21-23	21-24
10	25-26	23-26	24-26
20	27-30	26-29	26-30
30	30-33	30-32	30-33
40	33-36	34-36	33-36
50	38-40	36-40	36-40
60	44-51	40-50	44-50

(3) 特定の 溫度에서 有效한 *n*-alkane은 고무용 오존 老化防止劑인 왁스중에 5%程度의 濃度로써 充分하지만 5%以上 含有하면 고무를 汚染시킨다.(그림 27 參照).

(4) 위에서 說明한 傾向은 NR配合, SBR配合等 고무種類가 다른 경우에도 같은 現象을 나타낸다.

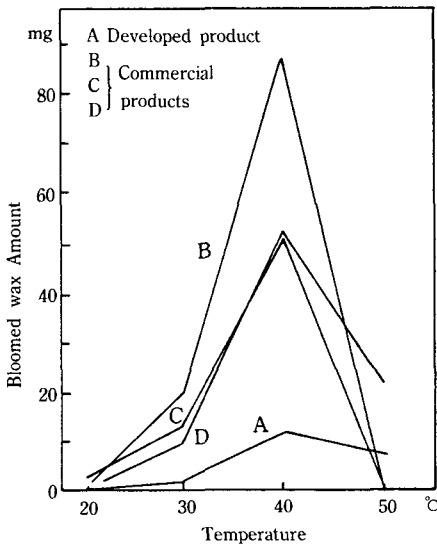
위와같은 內容들을 綜合해 볼 때 0°C~60°C까지의 溫度範圍에서 最適炭素數로 된 *n*-alkane으로 되어



Comparison of composition between developed product and commercial product (by gas chromatography)

그림 27. 開發試作 왁스의 炭素數 分布 (gas chromatography 分析)

있는 開發試驗製品인 왁스가 넓은 溫度範圍에서 오존龜裂防止性能을 表示하며 고무表面도 汚染시키지 않는 것으로 確認되어 市販되고 있다(그림 28 參照).



Comparison of bloomed wax amount between developed product and commercial products.

그림 28. 開發試作 왁스의 bloom 試驗結果.

4.5 結 論

타이어用 老化防止劑에 대해서는 고무表面에 滲出되거나 또는 물이나 雨水에 의해서 抽出되는 것을 防止, 改善하기 위한 方法으로서 高分子量型化 또는 付加反應型, 즉 老化防止劑 構造의 一部에 不飽和基를 導入하거나 폴리머의 一部構造에 反應性基를 導入하는 등 지금까지 많은 研究報告가 나와있다. 또한 耐오존性 向上을 目的으로 diarylamine系의 高分子量化를 試圖하고 있으나 6PPD에 匹敵할 오존老化防止劑는 아직 나타나지 않고 있다. 汚染性 오존老化防止劑로서는 alkyl-aryl-*p*-phenylenediamine系의 오존劣化防止劑에 依存할 수밖에 없는 形편이다. 그런데 이제까지 오래동안 開發을 원하고 있는 非汚染性 오존劣化防止劑로는 isothiourea系 化合物, lactam系 化合物이 있는데 이와같은 化合物이 開發되어 IPPD와 對等한 耐오존性을 갖고 있다고 말하고 있으나, 實用化는 되어 있지 않고 있다. 앞으로는 이와같은 非汚染性 오존劣化防止劑의 scorch性을 어떻게 改善하고 또 어떻게 하여 價格을 6PPD와 같게 할 것인가가 課題이며 問題이다. 또한 타이어의 外觀과 關係가 있는 오존劣化防止劑인 왁스에 대해서도 *n*-alkane에 착안한 새로운 開發方向에 대해서도 期待는 하고 있지만 역시 價格이 問題가 될 것으로 생각된다.

參 考 文 獻

1. 岡戶洋祐, 日ゴム協誌, **58**(7), 449(1985).
2. J. S. Dick, *Rubber World*, **194**(3), 36(1986).
3. A. McNeish, ACS Rubber Division, 136th Meeting, Detroit, Mich., Oct. 1989 Paper No.48.
4. A. C. Patel and K. W. Lee, *Elastomerics*, **122**(2) 13(1990).
5. CB年鑑 20号 (1970)~39号 (1989).
6. Annual Book of ASTM Standards 1970~1989.
7. *Rubber Chem. Technol.*, **43** (1970)~**62** (1989).
8. 渡辺隆, 大原正樹, 日ゴム協誌, **56**, 678(1983).

9. 山下晋三, 「第30回秋期ゴム技術講演會 (日ゴム協會・関東支部) - ゴム技術の進歩と機能性向上技術- (要旨集)」1頁(1989, 11/15~11/16).
10. 石毛愼也, 月刊タイヤ, **18**(No. 8), 12(1986).
11. 田中康一, 布垣一幾, 日ゴム協誌, **60**, 615(1987).
12. 岩本令吉, 日ゴム協誌, **58**, 634(1985).
13. 西敏夫, 高分子, **31**, 993(1982).
14. 畑田耕一, 日ゴム協誌, **54**, 491(1981).
15. 野村顕正 「1989年秋期ゴム技術講習會」-最新のエラストマー評價分析技術(日本ゴム協會・關西支部) 18頁(1989).
16. 大澤善次郎, 鶴見健司, 木間富査子, マテリアルライフ第1回研究発表會要旨集71頁(マテリアルライフ學會, 1990).
17. H. J. Kretschmar, M. Lenz, D. Gro, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **41**, 1099(1988).
18. G. P. Mcsweeney, N. J. Morrison, *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 337(1982).
19. A. M. Sonnenberg, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **37**, 864(1984).
20. I. J. Chabinsky, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **39**, 424(1986).
21. D. Lyall, R. C. Becker, *Eur. Rubber J.*, **166**(No. 9), 21(1984).
22. W. von Loock, M. de Poureq, C. de Wagter, *Energy Consev. Ind.*, **3**, 334(1984).
23. 月刊タイヤ **43**(No. 1), 58(1990).
24. B. Willoughly, *Eur. Rubber J.*, **166**(No. 3), 49(1984).
25. R. H. Schuster, H. Casselmann, F. Boller, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **41**, 971(1988).
26. G. Raabe, D. Seeberger, P. B. Duren, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **41**, 1097(1988).
27. L. C. Cooper, *Rubber World*, **191**(No. 6), 27(1985).
28. S. Wolff, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **32**, 760(1979).
29. R. M. Russel, *British Polym. J.*, **1**, 53(1969).
30. D. Barnard, C. S. C. Baker, I. R. Wallace, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 740(1985).
31. K. H. Nordsick, *Rubber World*, **197**(No. 3), 30(1987, December).
32. T. H. Kuan, *Rubber World*, **192**(No. 5), 20(1985).
33. N. J. Morrison, M. Porter, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 63(1984).
34. A. M. Zaper, J. L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 252(1987).
35. C. H. Chen, E. A. Collins, J. R. Shelton, J. L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 1221(1982).
36. E. F. Devlin, *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 666(1986).
37. C. H. Chen, J. L. Koenig, J. R. Shelton, E. A. Collins, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 734(1981).
38. Th. Kempermann, *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 422(1988).
39. C. S. L. Baker, D. Barnard, M. Porter, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **26**, 540(1973).
40. C. M. Kok, *Eur. Polym. J.*, **23**, 611(1987).
41. J. M. Sloan, M. J. Magliochetti, W. X. Zukas, *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 800(1986).
42. G. M. Bristow, *NR Technol.*, **17**(1), 7(1986).
43. R. Ohm, *Elastomerics*, **120**(1), 19(1988).
44. U. Eholzer, Th. Kempermann, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **38**, 710(1985).
45. R. W. Layer, *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 89(1987).
46. D. G. Llotd, Gummi Fasern Kunststoffe(1988, No. 6) 284, *Inter. Polym. Sci. Technol.*, **15**(No. 9), T/1(1988).
47. D. Lloyd, *Eur. Rubber J.*, **170**(1), 27(1988).
48. NOC技術ノート No. 285~No. 287, 日ゴム協誌,

- 57, 590,654,777(1984).
49. 太智重光, 日本ゴム協誌, **63**, 605(1990).
50. J. G. Gillick ; *Elastomerics*, (Aug) 17~19 (1988).
51. G. Bertrand, E. Leleu, *Rubber World*, **192**, 32~35(1985).
52. K. Chikamune, M. Tokuda ; ACS the Rubber Division Mexico 1989 May 9~12.
53. 特開公報 平1-104058(1989. 4. 21) (ユニロイヤル).