一般報文

(昭和 60 年 2 月 8 日受理)

ポリエチレンテレフタレート・タイヤコード
の劣化機構について^{*1}

東洋紡ペットコード株式会社 矢吹和之・沢田周三

DEGRADATION MECHANISM OF
POLY(ETHYLENETEREPHTHALATE) TIRE CORD^{*1}By Kazuyuki Yabuki^{*2} and Shuzo Sawada^{*3}^{*2} (Katata Research Institute, Toyobo Co., Ltd.,
Katata 2-1-1, Otsu, Shiga 520-02)^{*3} (Tsuruga Plant, Toyobo Petcord Co., Ltd.,
Minofuchi, Nagaso, Tsuruga, Fukui 914)

In order to clarify the degradation mechanism of PET tire cord in rubber, hydrolysis reaction in a saturated steam atmosphere, ammonolysis reaction in ammonia gas and the deterioration of the cords embedded in rubber have been studied at high temperature conditions. In this report, the following results were obtained.

(1) The carboxyl end groups play a role as a catalyst in the hydrolysis reaction of PET in high temperature steam. The reaction is not diffusion-controlled but hydrolysis reaction itself.

(2) The rate of degradation is constant during the course of ammonolysis reaction, but depends on the initial content of carboxyl end groups which have remained unchanged during the reaction. The ammonolysis reaction consists of two step reactions, i.e. production of a water molecule by the neutralization reaction of free carboxyl group with ammonia, and formation of carboxyl end group from the hydrolytic scission reaction of the ester linkage, at the presence of the newly formed water molecule and the ammonia of the base catalyst.

(3) A significant decrease of the strength observed for PET tire cords embedded in rubber during the vulcanization of the rubber is mainly due to the hydrolytic decomposition reaction catalysed by ammine compounds of the additives in the rubber.

(Received February 8, 1985)

1. 緒 言

現在ポリエチレンテレフタレート(以下 PET と略す)タイヤコードは、他素材に比し素材の価格当りの強度と弾性率が優れているため、乗用車用のカーカス素材として多く使用されている¹⁾。しかし、その利点にもかかわらずさらに高負荷で使用されるタイヤ、例えばトラックタイヤのように、使用時に発熱によりタイヤが高温にな

る場合には、ほとんど使用されていない²⁾。その理由は PET タイヤコードの化学安定性が不充分であることにある。したがって PET タイヤコードの化学安定性を改良するために PET の劣化機構を検討することは重要である。著者らは先に、チューブ疲労試験³⁾において PET タイヤコードの劣化機構として発熱に起因する劣化反応を報告した⁴⁾。

1959 年に Daniels らによって、PET のカルボキシル末端が PET タイヤコードのタイヤ中での劣化反応の自己触媒作用を果たすことが指摘されている⁵⁾。その後カルボキシル基末端を封鎖する技術について多くの研究が

^{*1}本報告を「ポリエステルタイヤコードの化学安定性に関する研究(第 1 報), Studies on the Chemical Stability of Polyester Tire Cord, (Part 1)」とする。

なされたが⁶⁾、ゴム中での PET タイヤコードの化学安定性は未だに充分改良されたとはいえない。それは現在でも乗用車以外の、走行時に高温になるタイヤには PET タイヤコードが使用されていないことにより明らかである。

一方、PET タイヤコードに関する化学反応以外の劣化機構も報告されている。例えば、キンクバンドの発生による強度の低下(構造的な劣化)について、モノフィラメントを用いてのモデル実験⁷⁾などがある。このような構造的な劣化機構も、実際の PET タイヤコードの劣化に関与すると推定されるが、その寄与の程度はナイロンタイヤコードの場合⁸⁾のように明瞭ではない。

本報告では、PET タイヤコードのゴム中での劣化機構を解明するため、PET タイヤコードの水蒸気中での加水分解、気相でのアンモニア分解およびゴム中での高温加硫時の劣化について比較検討した結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

実験に使用した PET タイヤコードは東洋紡ペットコード(株)および国外の原系メーカの 1000 および 1500 デニールのタイヤコード用原系である。原糸は撚糸して双糸の生コードとした。1000 デニールの場合の撚数は 49×49 (t/10 cm)、1500 デニールの場合 40×40 (t/10 cm)、生コード特性を表 1 および表 2 に示す。なおゴム中の高温加硫実験においては、Vulcabond E (Vulnax 社商標)を用いてディップ処理⁹⁾したディップコードを用いた。ディップコード特性を表 3 に示す。

2.2 極限粘度数の測定

フェノール/テトラクロロエタン=60/40 の混合溶媒に試料を溶解し、オストワルド粘度計を用いて溶液粘度を 25℃ で測定した。得られた粘度から下記式により極限粘度数を求めた。

$$IV = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \quad (1)$$

TABLE 1 GREIGE CORD PROPERTIES

SAMPLE NO.	1	2	3	4	5	6	7
MANUFACTURER	A	A	A	A	C	C	D
FILAMENT NO.	190	190	240	240	192	480	192
CONSTRUCTION	1000/2	1000/2	1000/2	1000/2	1000/2	1000/2	1000/2
TWIST CABLE (t/10 cm)	49	49	49	49	49	49	49
PLY (t/10 cm)	49	49	49	49	49	49	49
TENSILE STRENGTH (kg)	15.5	15.7	14.9	14.6	15.5	14.8	13.9
ELONG. at 4.5 kg (%)	5.7	5.8	6.2	6.1	5.1	6.3	6.4
ELONG. at BREAK (%)	17.2	17.6	16.1	15.1	15.0	15.8	17.1
LIMITING VISCOSITY NUMBER (dl/g)	0.88	0.88	0.86	0.85	0.87	0.88	0.86
CARBOXYL ENDS (meq/kg)	7	18	20	10	9	28	30

TABLE 2 GREIGE CORD PROPERTIES

SAMPLE NO.	8
MANUFACTURER	A
FILAMENT NO.	190
CONSTRUCTION	1500/2
TWIST CABLE (t/10 cm)	40
PLY (t/10 cm)	40
TENSILE STRENGTH (kg)	24.5
ELONG. at 6.8 kg (%)	7.1
ELONG. at BREAK (%)	19.7
LIMITING VISCOSITY NUMBER (dl/g)	0.90
CARBOXYL ENDS (meq/kg)	18

TABLE 3 DIPPED CORD PROPERTIES

SAMPLE NO.	8
CONSTRUCTION	1500/2
TWIST CABLE (t/10 cm)	40
PLY (t/10 cm)	40
TENSILE STRENGTH (kg)	22.3
ELONG. at 6.8 kg (%)	4.3
L. A. S. E. 5%* (kg)	7.9
ELONG. at BREAK (%)	16.1
SHRINKAGE at 150℃ (%)	6.0
H/ADHESION (kg/cm)	13.5
DIP PICK UP	5.5

* Load at specific elongation (5%)

ここに η は試料濃度 C (g/dl)の溶液粘度, η_0 は溶媒の粘度である。

2.3 カルボキシル基末端量の測定¹⁰⁾

試料を175℃でベンジルアルコールに溶解し, 140℃に冷却した後クロロホルムを加え, 苛性ソーダで中和滴定した。同様の熱処理を施したベンジルアルコールについても中和滴定しブランクとして差引いた。

2.4 力学的性質の測定

JIS-L-1017-1983に従い, インストロン引張試験機を用いて切断強力, 切断伸度, 中間伸度(1000 デニール: 4.5 kg 時伸度, 1500 デニール: 6.8 kg 時伸度)を測定した。

2.5 加水分解実験

試料を35 cmの長さの金棒に100 gの張力をかけながら捲付け, 金棒とともにオートクレーブ中に入れ, 130℃および150℃の飽和水蒸気中で処理した。処理時間は7~72時間であった。

2.6 アンモニア分解実験

試料を30 cmの金棒に100 gの張力をかけながら捲付け, 金棒とともに, 図1に示すガラス容器中に入れ容器内に常圧で30 cc/分のアンモニアガスを流しながら, 135℃および150℃で1~5時間処理した。

2.7 アルカリ減量

試料の単繊維の内外層差について検討するため, 試料を水酸化カリウムの5%エチルアルコール溶液中に浸し

表面を溶解した(アルカリ減量)^{11, 12)}。溶解後の試料は中和, 水洗, 乾燥して測定用の試料とした。アルカリ減量による重量減少率と繊維直径の減少率から求める体積減少率は良い一致が認められ, 表面からの均一な溶解が行なわれていることが確認された。

2.8 高温加硫実験

試料ディップコードを未加硫ゴムシートで挟み, コードに1 kgの荷重をかけた状態で熱プレスを用いて170℃で加硫処理を行なった。処理時間は1, 2, 3時間である。加硫後ゴムシートはガソリン中に浸漬し48時間放置した後, ゴムシートからコードを取り出し測定用の試料とした。

2.9 加硫後の試料コードの極限粘度およびカルボキシル基量の測定

加硫後のゴム中から取出した試料コードを裁断し, 塩化メチレン/トリクロロ酢酸の混合溶媒(重量比1.7/1)に溶解後, 珪藻土のろ過助剤を用いて吸引ろ過し, ろ液を蒸留水中に沈殿させる。沈殿物をろ過し洗浄後乾燥する。こうして得られた白色粉末の極限粘度数とカルボキシル基末端量の測定を行なった。

2.10 エステル結合の解離率の計算

下記に示すMooreの極限粘度数(dl/g)と数平均分子 $\bar{M}_n$ の²⁶℃_{60/40 Phenol/tetrachloroethane} = $7.50 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.68}$ (2)

子量との関係式¹³⁾から, 極限粘度数の変化と解離したエステル結合数との関係が求まる。

$$\text{Broken Bonds (eq/10}^6 \text{ g)} = 25.4 \{ [IV_f]_{\text{final}}^{-1.471} - [IV_f]_{\text{initial}}^{-1.471} \} \quad (3)$$

ここに $[IV_f]_{\text{initial}}$ は劣化前の極限粘度数, $[IV_f]_{\text{final}}$ は劣化後の極限粘度数である。試料として用いたPETの全エステル結合数は $10380 \text{ eq/10}^6 \text{ g}$ である¹⁴⁾ので, エステル結合の解離率(% Broken Bonds)は次式で求まる。

$$\% \text{ BB} [IV] = 0.245 \{ [IV_f]_{\text{final}}^{-1.471} - [IV]_{\text{initial}}^{-1.471} \} \quad (4)$$

また加水分解反応の場合は, カルボキシル基末端量の変化から, 同じくエステル結合の解離率が次式により求められる。

$$\% \text{ BB}'_{(\text{COOH})} = 0.00963 \{ [\text{COOH}]_{\text{final}} - [\text{COOH}]_{\text{initial}} \} \quad (5)$$

ここに $[\text{COOH}]_{\text{initial}}$ は劣化前のカルボキシル基濃度(eq/10⁶ g), $[\text{COOH}]_{\text{final}}$ は劣化後のカルボキシル基濃度(eq/10⁶ g)である。

Fig. 1 Apparatus of ammonolysis reaction.
1: Reactor, 2: Sample holder,
3: Electric heater, 4: Stirrer, 5: Thermometer, 6: Temperature controller,
7: Silicone oil bath, 8: Insulator,
9: Inlet of ammonia gas, 10: Outlet of ammonia gas

3. 結果と考察

3.1 加水分解反応

図2に、130℃の飽和水蒸気中での加水分解後の強力保持率、極限粘度の変化から求めた%BB[IV]およびカルボキシル基末端量を示す。時間の経過とともに強力保持率が低下し((a)図)、%BB[IV]が増加し((b)図)カルボキシル基末端が増加する((c)図)ことが認められる。エステル結合の解離率を、極限粘度の変化から求めた場合とカルボキシル基末端量の変化から求めた場合がほぼ一致することから、この反応における分子鎖切断の一端がカルボキシル基であることが認められた。他の一端はヒドロキシル基と推定される。また%BB[IV]および強力保持率に試料間差が認められる。

カルボキシル基末端の自己触媒作用を考慮した次式¹⁴⁾により、反応速度が求められる。

$$k \cdot t = \frac{1}{10380 + [\text{COOH}]_i} \cdot \ln \frac{10380 \{ [\text{COOH}]_i + x \}}{[\text{COOH}]_i (10380 - x)} \quad (6)$$

ここに $[\text{COOH}]_i$ は初期カルボキシル基末端濃度、 x は増加カルボキシル基末端濃度、 t は時間である。

各試料の反応速度の平均値は $2.26 \text{ g (eq} \cdot \text{h)}^{-1}$ である。初期カルボキシル基末端濃度が $10 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$ で反応速度が $2.26 \text{ g (eq} \cdot \text{h)}^{-1}$ の場合の理論曲線を図3に実線で示す。各試料の初期カルボキシル基末端量の理論曲線上で対応する時間を求め、その時間を実劣化時間に加算して補正をした測定値を同じく図3に示す。この図により理論値と実験値が良く一致することから、飽和水蒸気中の加水分解も沸水中の加水分解と同様に、カルボキシル基末端が自己触媒作用を果たす反応であることが認められる。またみかけの反応速度の試料間差は、各試料の初期カルボキシル基末端量差に起因すると判断される。

150℃における飽和水蒸気中での加水分解実験により求めた反応速度は $9.07 \text{ g (eq} \cdot \text{h)}^{-1}$ であり、アレニウス式を用いて計算した、みかけの活性化エネルギーは 23.6 kcal/mol となる。この値は、Ravenesが5規定の塩酸中で求めたPETの加水分解反応の活性化エネルギーの値¹⁶⁾と一致する(但し、Ravenesは活性化エネルギーの計算を間違えている。文献15)の表2の試料Aは $22 \rightarrow 31 \text{ kcal/mol}$ 、試料Bは $18 \rightarrow 23 \text{ kcal/mol}$ 、試料Cは $22 \rightarrow 27 \text{ kcal/mol}$ である。試料Bが延伸糸であり、本実験の試料に相当する)。

図4に単系デニールと加水分解反応との関係を示す。

Fig. 2 Relations of strength retention (a), percentage of broken bonds (b), and increased carboxyl ends (c) versus time of hydrolysis reaction in saturated steam at 130°C: ○, sample 2; ●, sample 3; ●, sample 4; ●, sample 6.

Fig. 3 Relation between carboxyl ends and time of reaction at 130°C: —, calculated line by assuming $10 \mu\text{eq/g}$ as the initial content of carboxyl groups and 2.26 g/eq h for the rate constant of this reaction; ○●, sample 2; ●●, sample 3; ●●, sample 4; +, sample 6.

実験の範囲内では、加水分解の反応速度の差は認められなかった。また加水分解反応後の試料をアルカリ減量処理し、極限粘度数を測定した結果を図5に示す。アルカリ減量により断面積が半分以下となった試料においても、減量前の試料の極限粘度数との差が認められなかった。

Fig. 4 Relations of strength retention (a), percentage of broken bonds (b), and increased carboxyl ends (c) versus filament denier after hydrolysis reaction: ○, for 72 h at 130°C; ●, for 19 h at 130°C; and ●, for 16 h at 150°C.

Fig. 5 Relation between limiting viscosity number and diameter retention of filament after hydrolysis for 16 h at 150°C: ○, sample 2; ●, sample 3; ●, sample 4.

繊維の内層まで均一に加水分解反応が進行してると考えられる。以上の結果から実験条件の範囲内(130℃以上)では、加水分解反応は反応律速であり水の拡散による律速ではないと推定される。

3.2 アンモニア分解について

図6に、150℃におけるアンモニア分解実験の結果を示す。アンモニア分解反応は時間の経過とともに強力保持率を低下させるが((a)図)、分解速度は一定でかつ分解速度はカルボキシル基末端量に依存し((b)図)、しかもカルボキシル基末端量は変化しないことが認められた((c)図)。

従来アンモニア分解はアミン分解と同じ反応機構であると考えられてきた。すなわち以下に示す反応機構¹⁶⁾により、

アミンがエステル結合を攻撃し、解離後の分子鎖末端はアミド基とヒドロキシル基になると考えられてきた。

Fig. 6 Relations of strength retention (a), percentage of broken bonds (b), and increased carboxyl ends (c) versus time of ammonolysis reaction at 150°C: ○, sample 2; ●, sample 3; ●, sample 4.

しかしアンモニア分解の反応速度のカルボキシル基末端量への依存性は図7に示す通りで、上記の反応機構では説明できない。図7のカルボキシル基末端量0の試料では反応がまったく進行しないことから、アンモニア分解反応にはカルボキシル基末端が関与することが明らかである。

したがってアンモニア分解反応は次に示す機構で進行すると推定される。

i) アンモニアとカルボキシル基末端との中和反応によりアミド末端と水1分子ができる。

ii) 発生した水1分子が、塩触媒の存在下にエステ

Fig. 7 Relation of strength retention and initial carboxyl ends on ammonolysis reaction for 3 h at 135°C: +, monofilament containing no carboxyl ends; ○, sample 1; ●, sample 2; ●, sample 5; ●, sample 6; and ●, sample 7.

Fig. 8 Relation between strength retention and percentage of broken ester bonds: ●, hydrolysis; +, ammonolysis.

Fig. 9 Relations of strength retention (a), percentage of broken bonds (b), and increased carboxyl ends (c) versus time of vulcanization at 170°C for PET tire cords embedded in rubber.

ル結合を攻撃し加水分解反応が起こる。

上記の反応が交互に進行することにより、分解反応が進む。

液相でのアミン分解においても、エチルアミン水溶液中での PET の分解反応でカルボキシル基末端が増加するという報告¹⁷⁾がある。この場合にはアミンが塩基触媒として作用する加水分解反応も含まれることを意味している。これらを総合してアミン分解を Arnett らの提案した機構で理解することには疑問が多い。

3.3 解重合と力学的性質の低下について

タイヤコードの劣化反応と力学的性質の低下との関係についての報告は、反応時間と力学的性質の関係を考察したものが多い^{18, 19)}。これらの結果からは、力学的性質の低下の原因を明確にしたい。この点を明らかにする目的で、PET のエステル結合の解離率、% BB [IV] と強力保持率との関係を図 8 に示す。この図で明らかなように強力保持率と % BB [IV] には直線関係があり、強力低下が分子鎖の切断に起因することが理解される。このような静的な劣化では、強力保持率が 50% 以下になると % BB [IV] に対する強力低下率は減少することが認められる。これは強力を担うタイ分子鎖の切断確率が劣化の初期には高く、劣化が進むと繊維の強力に関与しない分子鎖の切断確率が増加することを示唆しているように思われる。加水分解反応より、アンモニア分解反応のほうが強力低下率が大きいのは、タイ分子鎖の切断確率が高いためと考えられる。しかし、その理由是不明であり、今後の研究課題である。

3.4 ゴム中における高温加硫実験

ゴム中に包埋された PET タイヤコードは高温で処理されると、図 9 に示すように、急速にその強力を失ない((a)図)、エステル結合の解離率が増加し((b)図)、カルボキシル基末端量が増加する((c)図)。アンモニア分解反応と異なり、カルボキシル基末端量が増加することから、Arnett らの示した反応機構では理解できないことが明らかである。% BB [IV] とカルボキシル基末端量の関係を図 10 に示す。白丸は実測値を示し、破線は分子鎖の切断端の一方がカルボキシル基であると仮定した場合の理論値を示す。カルボキシル基末端の増加量の実測値は理論値の約 80% を示すことから、ゴム中の高温加硫における分子鎖の切断の 80% が加

Fig. 10 Relation between the percentage of broken bonds and carboxyl ends of PET tire cords embedded in rubber after vulcanization for different times at 170°C.

Fig. 11 Relation between initial carboxyl ends and strength retention of PET tire cords embedded in rubber after vulcanization for 3 h at 170°C: ○, sample 1; ●, sample 2; ●, sample 5; ●, sample 6; ●, sample 7.

水分解反応に起因することが認められる。

図 11 に繊維の劣化前のカルボキシル基末端量と加硫劣化後の強力保持率の関係を示す。飽和水蒸気中での加水分解反応やアンモニア分解反応の場合のような、強いカルボキシル基末端量に対する依存性はもはや認められない。このことは、カルボキシル基末端より強い触媒がこの加水分解反応に関与していることを示している。

以上の結果は、ゴム中における PET タイヤコードの化学的な劣化はゴム中の配合剤に由来するアミン^{20, 21)}が触媒として作用する加水分解反応であることを強く示唆している。

次に劣化による強力の低下について考察する。図 12 にゴム中における PET の % BB [IV] と強力保持率の関係を示す。この図から分子鎖の切断が、ただちに強力

Fig. 12 Relation between percentage of broken bonds and strength retention of PET tire cords: —○—, PET tire cords embedded in rubber after vulcanization for different vulcanization time at 170°C; ----, hydrolysis; and ●, PET tire cord embedded in bias tire after running obtained by Takeyama²¹⁾.

の低下に結びつくことが分る。図中の破線は加水分解反応の場合を示す。PET はゴム中では飽和水蒸気中と比較して繊維強度に寄与する分子鎖の切断率が高く、かつ強度の低下に飽和が認められない。その理由については充分明らかではなく、今後の課題である。さらに図 12 において特筆されることは、黒丸で示す武山らの実験値である²²⁾。武山らは 7.00-13-6 PR (実 4 ply) のバイヤスタイヤのドラム走行実験を行なった。ドラム走行条件は速度 60 km/時、荷重 625 kg (47% 過荷重)、走行距離 8000 km である。タイヤのショルダー部の温度は 146°C と報告されている。黒丸は、武山らの測定したショルダー部から取出した PET タイヤコードの強力保持率と極限粘度数から (4) 式を用いて算出した。このタイヤ中での動的な劣化後の試料の実測値が、静的な劣化後の % BB [IV] と強力保持率との関係を示す直線上にあることは、タイヤ中での動的な劣化による強力低下も、加水分解反応の結果であることを示唆している。

4. 総 括

PET タイヤコードの劣化機構を明らかにする目的で、静的なモデル劣化反応として加水分解実験およびアンモニア分解実験により検討し、同じく静的な系ではあるがより実的なゴム中での高温加硫劣化について検討した。その結果は次のように総括される。

i) 飽和水蒸気中の加水分解反応はカルボキシル基末端が自己触媒作用を果たす。

ii) アンモニア分解反応はアンモニアとカルボキシル基との中和反応と、その結果生じた水による加水分解反応とが交互に繰返す機構が考えられる。反応速度はカル

ボキシル基末端量に依存する。

iii) ゴム中における高温での PET タイヤコードの劣化はゴム中の配合剤に起因するアミンが触媒として作用する加水分解反応が主因であると推定される。タイヤにおける疲労劣化も同じ機構が推定される。したがってこの場合はカルボキシル基末端が劣化反応の主たる触媒とは考えられない。

iv) PET タイヤコードのタイヤ中での強度低下は、主として化学反応による分子鎖の切断により発生するものと推定された。

文 献

- 1) 青木良栄; 繊維と工業, **5**, 517 (1972)
- 2) 福原節雄; 繊維学誌, **40**, P-358 (1984)
- 3) JIS-L-1017-1983
- 4) 矢吹和之, 岩崎満夫, 青木良栄; 昭和 54 年度繊維学会年次大会講演要旨集, p. 38 (1979)
- 5) W. W. Daniels (Du Pont); U.S. Pat. 3051212
- 6) 例えば, R. E. Taylor (Du Pont); U.S. Pat. 3446766, W. Alexander, A. G. Causa, J. G. Fraser (Goodyear); U.S. Pat. 4016142, G. L. Korver (Goodyear); U.S. Pat. 4071504, 矢吹和之(東洋紡ベッコード); 特開昭 55-116816
- 7) 石崎舜三ら; 繊維学誌, **25**, 347 (1969)
- 8) 藤本邦彦; 日本ゴム協誌, **57**, 580 (1984)
- 9) Vulnax 社資料 "Vulcabond E"
- 10) 篠崎龍夫; 繊維, **26**, 18 (1974)
- 11) 橋本 健; 繊維学誌, **14**, 510 (1968)
- 12) 橋本 健; 繊維学誌, **15**, 794 (1959)
- 13) L. D. Moore; Cleveland ACS Meeting, 4/1960, Vol. 1, No. 1, p234
- 14) H. Zimmerman, N. T. Kim; *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 680 (1980)
- 15) D. A. S. Ravens; *Polymer*, **1**, 375 (1960)
- 16) E. M. Arnett, J. G. Miller, A. R. Ray; *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5635 (1950)
- 17) M. R. Padhye, A. N. Nadaf; *Indian J. Text. Res.*, **4**, 99 (1979)
- 18) D. J. Carlsson, S. M. Milnere; *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1589 (1982)
- 19) H.-D. Weigmann, G. E. R. Lamb; *Rubber Chem. Tech.*, **49**, 1040 (1976)
- 20) Y. Ienger; *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 267 (1971)
- 21) Y. Ienger, D. F. Ryder; *Rubber Chem. Tech.*, **46**, 442 (1973)
- 22) 武山高之, 日聖昌夫; 第 6 回関西繊維セミナー, II-2-1 (1973)